This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

John C. Scheffer.
Fort Wayne
Ind.

GENERAL LIBRARY of the
UNIVERSITY OF MICHIGAN

PRESENTED BY

Wm. F. Ranke, Class of '85

12/16/03

R
4.
B
1

Wm. H. Ranke

THEORIE UND PRAXIS

der

pharmaceutisch - chemischen Arbeiten

von

CHRIST. FRIEDRICH BUCHOLZ.

ERSTER THEIL.

THEORIE UND PRAXIS

der

122564

pharmaceutisch - chemischen Arbeiten,

oder

Darstellung der Bereitungsmethoden

der wichtigsten pharmaceutisch-chemischen

PRÄPARATE,

nach den neuesten Erfahrungen

und rücksichtlich ihrer Brauchbarkeit und Vorzüglichkeit

geprüft;

nebst den theoretischen Erklärungen

der dabey vorkommenden Erscheinungen, Beyfügung der vorzüglichsten Eigenschaften der abgehandelten Präparate, des zweckmäfsigsten Prüfungsverfahrens auf die Aechtheit oder Verfälschtheit der letztern

und der

nöthigen Literatur und des Geschichtlichen,

von

D. CHRISTIAN FRIEDRICH BUCHOLZ,

Fürstl. Schwarzburg-Sondershausischem Hofrathe, Professor und Apotheker zu Erfurt, d. königl. Akademie d. Wissenschaften zu München correspondirendem, der Akademie nützl. Wissensch. zu Erfurt wirklichem, der wetterauischen Gesellsch. für die gesammte Naturkunde, der Gesellsch. naturforschender Freunde zu Berlin, d. physikal. Gesellsch. zu Heidelberg, d. Societät für d. gesammte Mineralogie zu Jena, der naturf. Gesellsch. Westphalens zu Brockhausen, d. westphäl. Gesellsch. d. Pharmacie u. ärztlichen Naturkunde, so wie der naturforschenden Gesellschaft zu Halle und Marburg, d. mathem. physikal. Gesellschaft zu Erfurt Mitgliede und Secretair, und des Baierschen Apothekervereins Ehrenmitgliede.

ERSTER THEIL.

Zweyte, neu umgearbeitete Auflage.

LEIPZIG und in der SCHWEIZ,

BEY HEINRICH AUGUST ROTTMANN.

WIEN,

BEY CARL GEROLD. 1818

Den

Herren

Dr. BUCHNER

Oberapotheker zu München,

Dr. KASTNER

Professor der Chemie und Physik auf der Universität zu Halle,

und

Dr. SCHRADER

Medicinalassessor und Apotheker zu Berlin,

widmet

zum Beweise aufrichtiger Hochachtung und Freundschaft

die zweyte Ausgabe der Theorie und Praxis

der Verfasser.

Rer. Fac. M. Wp. 6-28-37

VORREDE.

Bey der grofsen Anzahl von pharmaceutisch-chemischen Schriften von praktischer Tendenz, unter welchen sich nicht wenige sehr gute befinden, dürfte vielleicht die gegenwärtige auf den ersten Blick für überflüssig gehalten werden; allein eine genauere Durchsicht und Beaugenscheinigung ihrer Form und Materie wird hoffentlich zeigen, dafs sie nicht nur nicht ganz überflüssig sey, sondern auch sehr wohl zur Erreichung der Zwecke dienen könne, welche sich der Verfasser bey ihrer Ausarbeitung zu erreichen dachte, nämlich: 1) und vorzüglich die neue-

ſten und beſten von ihm geprüften Vorſchriften zur Bereitung der vorzüglichſten chemiſchen Präparate, die nicht ſelten in vielen Schriften zerſtreut befindlich ſind und deren Auswahl dem Ungeübten oft ſehr ſchwer wird, zur leichtern Ueberſicht zuſammenzuſtellen und möglichſt deutlich und umſtändlich zu beſchreiben, ſo daſs bey Befolgung der gegebenen Vorſchriften die Präparate ſtets gut, ſelbſt bey einem mittelmäſsig guten Arbeiter, ausfallen müſſen; 2) durch eine, jeder Arbeit beygefügte Aetiologie, oder Erklärung des Vorgangs dabey, mehr Licht über die Arbeiten zu verbreiten, um dadurch ſowohl ihr Gelingen zu erleichtern, als auch Wiſſenſchaftlichkeit in das Gemüth des Arbeiters zu pflanzen oder vielmehr darin zu erwecken; 3) durch eine kurze aber genaue Beſchreibung der Eigenſchaften der zu bereiten gelehrten Präparate, den Arbeiter, der ſie nicht genau kennt, in Stand zu ſetzen, ſie

kennen zu lernen, um daraus auf ihre Güte oder Nichtgüte ſchlieſsen zu können; 4) durch das jedem Präparate beygefügte Prüfungsverfahren den Arbeiter ſowohl in Stand zu ſetzen, es auf mögliche Verunreinigungen, die es bey der Arbeit annehmen könnte, als auch, falls er ein oder das andere Präparat von chemiſchen Fabriken kaufen ſollte, ſolches auf mögliche Verfälſchungen prüfen zu können; 5) durch Beyfügung der vorzüglichſten, freylich wegen des beſchränkten Raums des Buchs ſehr kurz abgefaſsten Data aus der Geſchichte und Literatur dem darnach arbeitenden Pharmaceuten ſowohl eine Anleitung zur Bücherkunde, als auch eine kurze Ueberſicht der für Gebildete und Ungebildete nicht ganz unintereſſanten Geſchichte der Präparate und der verſchiedenen Bereitungsmethoden derſelben zu geben; in der Abſicht, die Aufmerkſamkeit darauf zu leiten und Liebe dafür zu erregen. Welches um ſo nöthiger iſt,

da Literatur und Geſchichte der Chemie überhaupt und der pharmaceutiſchen Chemie insbeſondere ſo ſehr vernachläſſigt worden ſind und zum Theil noch werden, welches den groſsen Nachtheil hat, daſs oft Gegenſtände als neu ausgegeben werden, die es ſchon vor vielen Jahren nicht mehr waren, und daſs ſich ungeſcheuet nicht ſelten Jemand mit den Federn eines ſchon längſt Verſtorbenen ſchmücken kann u. ſ. f. — Sollte gegenwärtiges Buch ſowohl in der Form als in der Materie noch nicht den Grad der Vollkommenheit erlangt haben, deſſen es fähig iſt; ſo wird es doch hoffentlich als Verſuch, die darin enthaltenen Gegenſtände auf eine beſtimmtere und vollſtändiger geordnete Art als zeither vorzutragen, nicht ohne Verdienſt und Nutzen ſeyn.

Bey Bearbeitung des geſchichtlichen und literariſchen Theils des vorliegenden Buchs

hat der Verfaſſer unter andern vorzüglich folgende Schriften benutzt:

Spielmann's *inſtitutiones chemiae.* Argentorati 1766. Weigel's Grundriſs der reinen und angewandten Chemie, erſter und zweyter Band. Greifswalde 1777. Bergmann *de Primordiis chemiae.* Upſal. 1779 und deſſen *Hiſtoriae chemiae medium* ſ. *obſcurum aevum a medio Saecul. VII. ad medium Saeculi XVII.* Upſal. 1782., Wiegleb's Geſchichte der Chemie, erſten Bandes erſter und zweyter Theil 1790, zweyter Band 1791. Gmelin's Geſchichte der Chemie, erſter, zweyter und dritter Band 1797, 1798, 1799, und das an literariſchen Nachweiſungen ſo reiche und ſchätzbare neue deutſche Apothekerbuch Dörfurth's erſter Theil 1801, zweyter Theil erſte Abth. 1803, zweyte Abth. 1804, dritte Abth. 1806.

Vorliegendes Werk zerfällt bloſs deswegen in zwey Bände, weil es für einen Band zu ſtark und unbequem beym Gebrauche ausfallen würde. Beide Bände wird ein gutes, den Werth des Werks bedeutend erhöhendes Regiſter verbinden.

Schliefslich ſagt hiermit der Verf. ſeinem hoffnungsvollen Zögling, Friedrich Michaelis aus Magdeburg, für die aufmerkſame und ſorgfältige Veranſtaltung der Abſchrift, des wegen des Verfaſſers geſchwächten Augen undeutlich ausfallen müſſenden Originalmanuſcripts, öffentlich Dank und wünſcht demnächſt noch, daſs vorliegendes Buch allen Leſern, beſonders den jüngern Mitgliedern der pharmaceutiſchen Welt, für die es zunächſt beſtimmt iſt, bey ihrer pharmaceutiſch-chemiſchen Praxis den gröſstmöglichſten Nutzen, den Unterzeichneter dabey beabſichtigte, leiſten möge.

Erfurt, den 16ten März 1812.

Der Verfaſſer.

VORREDE
zur zweyten Auflage.

Es konnte dem Herausgeber der Theorie und Praxis wohl nichts erfreulicher seyn, als schon in so kurzer Zeit die erste Auflage derselben vergriffen zu sehn, und dadurch gewissermaßen einen Beweis zu erhalten, daß seine Arbeit und sein Streben, durch dieselbe dem Pharmaceuten ein nützliches und practisches Werk anzubieten, und dadurch gemeinnützliche Kenntnisse seines Faches zu fördern, nicht ganz des Beyfalls unwerth gefunden, und mit Nachsicht aufgenommen worden sey. Er fühlt sich daher gegen alle seine geneigten und nachsichtigen Leser zu dem aufrichtigsten Danke verpflichtet, und wünscht nichts

mehr, als auch die gegenwärtige Auflage mit gleichem Beyfalle und gleicher Nachſicht aufgenommen zu ſehen.

So viel es möglich war, ſind alle in der verfloſſenen kurzen Zeit bekannt gewordenen pharmaceutiſchen Erfahrungen, ſo wie überhaupt alle chemiſchen Gegenſtände, in ſo fern ſie auf die pharmaceutiſche Praxis Bezug hatten, treu und gewiſſenhaft benutzt und gehörigen Orts angeführt worden. — Was das Chlorin, oder die oxydirte Salzſäure, betrifft, ſo konnte ſie nach den neuen Erfahrungen über dieſen Stoff, da ohnehin jetzt die meiſten Chemiker der Davy'ſchen Anſicht über dieſen Stoff huldigen, nicht füglich mehr ihren alten Platz behaupten; ſondern muſste als ein, dem Sauerſtoff analog wirkender Körper, dieſem zur Seite geſtellt werden. Was aber die ſonſt unter dem Namen ſalzſaure und überoxydirtſalzſaure Salze bekannten Verbindungen betrifft, ſo konnten dieſe, theils um ihren Zuſammenhang

nicht zu zerreiſsen, theils um erſt noch mehr Aufklärung über die Zuſammenſetzung und eigentliche Natur derſelben abzuwarten, fürs erſte noch keinen andern Ort erhalten, da ſonſt diejenigen, die nicht wirkliche ſalzſaure (hydrochlorinſaure) Salze ſind, wohl am zweckmäſsigſten unter eine eigene Abtheilung gleich nach den Oxyden hätten gebracht werden müſſen. — Der in der erſten Auflage nicht angeführte Aetzſublimat iſt ebenfalls gehörigen Orts eingeſchaltet; ſo wie am Ende des zweyten Theils die Darſtellung der Phosphorlinimente aus mehreren dort zu findenden Gründen mir nicht unzweckmäſsig zu ſeyn ſchien.

So weit meine Erinnerung über die vorgenommenen Veränderungen. — Doch kann ich nicht von meinen Leſern ſcheiden, ohne vorher nicht der Theilnahme und thätigen Hülfe bey der neuen Durchſicht dieſes Werkes, die mir mein wackerer Freund und Gehülfe Herr D. Brandes aus Salz-

Uffeln (Lippe-Detmold) leiſtete, zu gedenken, und ihm hiermit öffentlich recht herzlich zu danken: und ſomit habe ich das Vergnügen, mich allen meinen ſchätzungswerthen Leſern beſtens zu empfehlen.

Erfurt, am 18. Februar 1817.

Der Verfaſſer.

INHALT.

Erſte Abtheilung.

Von den das Brennen zu unterhalten fähigen Stoffen.

a) Vom Sauerſtoffgaſe . . . . . S. 2
b) Von dem Chlorin (oxygenirte Salzſäure) . . 7

Zweyte Abtheilung.

Von den gasförmigen oxygenir- und oxydirbaren Stoffen.

a) Vom Salpeterſtoffgaſe 16
b) Vom Waſſerſtoffgaſe 22

Dritte Abtheilung.

Von den feſten oxygenirbaren und oxydirbaren nicht metalliſchen Stoffen.

a) Vom Phosphor 28
b) Vom Schwefel 55

Vierte Abtheilung.

Von den oxygenirbaren und oxydirbaren metalliſchen Stoffen (Metalle).

a) Vom Golde 57
b) Vom Silber 41
c) Vom Queckſilber 51

d) Vom Kupfer . . . . S. 55
e) Vom Eisen 59
f) Vom Zinn 65
g) Vom Zink 67
h) Vom Bley 70
i) Vom Wismuth 75
k) Vom Spiesglanz 75
l) Vom Arsenik 79
m) Vom Mangan 81

Fünfte Abtheilung.

Von den oxydirten metallischen Stoffen (Metalloxyde, Metallkalke, Metallgläser).

a) Von den Goldoxyden . . . 84
b) Von den Silberoxyden . . . 88
c) Von den Queckſilberoxyden . . 92
d) Von den Bleyoxyden . . . 118
e) Von den Eisenoxyden . . . 125
f) Von den Spiesglanzoxyden . . 159
g) Vom Zinkoxyde . . . 168

Sechste Abtheilung.

Von den erdigen Stoffen (Erden).

Von der Bittererde . . . 179

Siebente Abtheilung.

Von den alkalischen Stoffen (Alkalien, Laugensalze).

a) Vom Kali 185
b) Vom Natron 206
c) Vom Kalk 208
d) Vom Baryt 217
e) Vom Ammonium . . . 225

Achte Abtheilung.

Von den sauren oxygenirten Stoffen (Säuren).

A. Von den Säuren mit einfacher Grundlage . 241
a) Von der Schwefelsäure . . . 241
b) Von der Salpetersäure . . . 255

e) Von der Phosphorſäure . . S. 269
d) Von der Kohlenſtoffſäure . . 291
e) Von der Boraxſäure . . . 301

B. Von den Säuren mit zweyfacher Grundlage aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff . . . 307

a) Von der Eſſigſäure . . . 307
b) Von der Zitronenſäure . . 325
c) Von der Weinſteinſäure . . 335
d) Von der Bernſteinſäure . . 359
e) Von der Benzoeſäure . . . 372

C. Von den Säuren, in welchen der Waſſerſtoff das ſäurende Prinzip iſt . . . 385

a) Von der Hydrothionſäure . . 385
b) Von der Salzſäure . . . 395

Neunte Abtheilung.

Von den ſalzigen Stoffen (Salze).

A. Von den ſchwefelſauren Salzen . . 407

a) Vom ſchwefelſauren Kali . . 407
b) Vom ſchwefelſauren Natron . . 412
c) Von der ſchwefelſauren Bittererde . 419
d) Vom ſchwefelſauren Silberoxyde . . 425
e) Vom gelben ſchwefelſauren Queckſilberoxyde mit Ueberſchuſs an Oxyd . . . 425
f) Vom ſchwefelſauren Kupferoxyde mit Ueberſchuſs an Säure . . . 450
g) Vom ammoniumhaltigen ſchwefelſauren Kupferoxyde 434
h) Vom ſchwefelſauren Eiſenoxydule . 440
i) Vom ſchwefelſauren Zinkoxyde . . 445

B. Von den ſalpeterſauren Salzen . . 452

a) Vom ſalpeterſauren Kali . . 452
b) Vom ſalpeterſauren Natron . . 461
c) Vom ſalpeterſauren Baryt . . . 465
d) Vom ſalpeterſauren Silberoxyde . . 470
e) Vom ſalpeterſauren Queckſilberoxydul . 480
f) Vom ſalpeterſauren Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd 486

C. Von den salzsauren Salzen (Hydrochlorinsalze) . . S. 492
a) Vom salzsauren Kali 492
b) Vom salzsauren Natron 496
c) Vom salzsauren Kalk 501
d) Vom salzsauren Baryt 507
e) Vom salzsauren Ammonium . . . 515
f) Vom oxydhaltigen salzsauren Ammonium . 550
g) Vom salzsauren Queckfilberoxydule . . 558
h) Vom salzsauren Queckfilberoxyde . . 555
i) Vom ammoniumhaltigen salzsauren Queckfilberoxyde 561
k) Vom salzsauren Eisenoxyde . . . 567
l) Vom salzsauren Spiefsglanzoxydule . . 574
m) Vom salzsauren Spiefsglanzoxydul mit Ueberschufs an Oxydul 580

Erſte Abtheilung.

Von den das Brennen zu unterhalten fähigen Stoffen.

a) Vom Sauerſtoffgaſe.

(*Gas oxygenium.* Lebensluft. Feuerluft. Dephlogiſtiſirte Luft. Reine Luft.)

§. 1.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Prieſtley entdeckte das Sauerſtoffgas 1774 den 1. Aug. beym Erhitzen des trocknen Salpeters, und erhielt es auch ſpäterhin bey dem Erhitzen des rothen Queckſilberoxyds, und nannte es dephlogiſtiſirte Luft. Indeſſen hatte er jedoch ſchon 1771 aus dem Salpeter und calcinirten Alaun dieſe Luft erhalten, ohne ſie jedoch genau ihren weſentlichen Eigenſchaften nach zu kennen.

Siehe deſſen Abhandlung: *Of dephlogiſticated air, Vol. II.* p. 102 — 187. — Prieſtley Verſ. und Beob. über verſch. Luftarten. Aus dem Engl. überſ. Wien und Leipzig 1778. B. 1. S. 152. — Wiegleb's Geſch. d. Chemie, 2. B. S. 109.

Scheele entdeckte es ebenfalls 1775 bey der Deſtillation der Salpeterſäure, und bey der Erhitzung des Salpeters, ohne von Prieſtley's Entdeckung etwas zu wiſſen, und nannte es Feuerluft,

M. ſ. deſſen Abhandlung: von der Luft und dem Feuer, §. 25. u. 55. in deſſen ſämmtlichen phyſiſchen und chemiſchen Werken, 1ſter Band.

Derſelbe entdeckte auch zu gleicher Zeit, daſs es ſich durchs Erhitzen des ſchwarzen Manganoxyds (Braunſtein) mit concentrirter Schwefelſäure darſtellen laſſe; da bis dahin bloſs bekannt war, es aus dem Salpeter durchs Erhitzen zu entwickeln.

Hermbſtädt, wahrſcheinlich durch vorſtehende Entdeckung Scheele's darauf geleitet, fand 1786 in dem natürlichen Manganoxyde eine reichliche Quelle zur Gewinnung des Sauerſtoffgaſes.

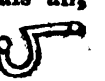
M. ſ. deſſen Abhandlung vom Braunſtein, als der reichſten und beſten Quelle der zu bereitenden Lebensluft, im 1ſten Bande der chemiſchen Annalen von Crell, 1786. S. 516 — 518.

Berthollet zeigte endlich 1786 in dem oxychlorinſauren Kali (Euchlorinkali, überoxydirt ſalzſaures Kali) ein Mittel, das Sauerſtoffgas am reinſten darzuſtellen.

M. ſ. d. Abhandlung im *Journal de Phyſique* XXXIII, 217. und im 2ten Bande der chemiſchen Annalen von Crell, 1787, S. 57.

§. 2.

Beſte und vortheilhafteſte Bereitungsart des Sauerſtoffgaſes.

Man nehme eine aus reinem Schmiedeeiſen verfertigte, in deren Ermangelung aber eine irdene, luftdichte, feuerfeſte, 1 — 2 Pfund Waſſer zu halten fähige, mit einer Maſſe aus Thon, Lehm, Hede (Werg) und Eiſenfeile wohlbeſchlagene, oder auch eine eben ſo beſchlagene, von ſtarkem grünen Glaſe verfertigte, Retorte, fülle ſie mit gepülvertem, durchs Ausſuchen von jedem fremden Stoffe, vorzüglich kohlenſtofffaurem Kalke, vorher befreyeten natürlichen ſchwarzen Manganoxyde (Braunſtein) bis faſt an den Retortenhals an, und kütte hierauf eine mit feſtem Loth gelöthete,  förmig gekrümmte Röhre von Eiſen- oder Meſſingblech luftdicht an den Retortenhals. Nach erfolgtem voll-

kommenen Austrocknen des Beſchlags und Kütts lege man die Retorte in einen gut ziehenden Windofen zwiſchen Kohlen, leite die vorgeküttete Röhre unter das, entweder in der pneumatiſchen Wanne, oder in einem ſonſt dazu ſchicklichen geräumigen Gefäſse, befindliche Waſſer, ſtülpe alsdann eine mit Waſſer gefüllte Glasflaſche über die Mündung der an die Retorte gekütteten Röhre, und gebe nun, beſonders bey Anwendung einer irdenen oder gläſernen Retorte, vorſichtig zu verſtärkendes Glühfeuer, bis zu dem Grade, bey welchem ſich Gasbaſen zu entwickeln anfangen. Wenn ohngefähr 16 bis 24 Unzen Gas, auſser der in der Retorte befindlichen atmoſphäriſchen Luft, übergegangen ſind, welche als unbrauchbar zur Seite geſtellt werden können, ſo ſtülpe man eine andere mit Waſſer gefüllte Flaſche über, und wiederhole dies ſo oft und ſo lange, als die übergeſtülpte mit dem entwickelten Gaſe angefüllt ſeyn wird, und als bey gehörig ſtarker Unterhaltung des Feuers noch Gasblaſen übergehn. Die mit dem entwickelten Sauerſtoffgaſe angefüllten Flaſchen müſſen mit guten Korkſtöpſeln noch unter dem Waſſer verſchloſſen werden; und damit die dadurch beabſichtigte Einſchlieſsung des Gaſes deſto ſicherer erfolge, ſo kann man in jeder Flaſche ½ bis 1 Unze Waſſer laſſen und hierauf die Flaſchen umgekehrt an einem kühlen Orte zum Gebrauch aufbewahren. Von 1 Pfund des angewandten Manganoxyds wird man, wenn der Apparat bis zu Ende aushält, bey 30 Maaſs (à 32 Unzen), ja nach Hermbſtädt ſogar 80 Maaſs Sauerſtoffgas erhalten.

§. 3.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Bereitung des Sauerſtoffgaſes.

Das ſchwarze Manganoxyd (Braunſtein, *Magneſia vitriariorum*) iſt ein natürliches Oxyd, welches aus Manganmetall (Braunſteinmetall) und Sauerſtoff im ge-

sättigten Zustande besteht. Bey genugsamer Erhitzung läfst es einen Antheil, aber nicht allen Sauerstoff fahren, welcher sich mit einem Antheil Wärmestoff vereinigt, dadurch als Sauerstoffgas erscheint, und durch die fortdauernde Entwickelung und Erhitzung genöthigt wird, in die mit Wasser gefüllte Flasche überzugehn, und das schwerere Wasser hinaus zu treiben. In der Retorte bleibt, wenn die Hitze anhaltend und stark genug war, ein braunrothes oder rothbraunes Manganoxyd zurück, welches durch ein, eine hinreichende Zeit dauerndes Aussetzen an die Luft, durchs Anziehen von Sauerstoff, wieder in den Zustand des schwarzen zurückkehren soll. Die zuerst übergegangene Portion Gas ist deshalb als unbrauchbar zurück zu stellen, weil sie nicht nur noch mit einem Antheil atmosphärischer Luft der Gefäfse und des Manganoxyds, sondern auch einem Antheil Stickstoffgas, welches, nach der Meinung einiger frühern Chemiker, das Manganoxyd enthalten soll, und sich anfangs entwickelt, vermischt ist, von welchem letztern das späterhin sich entwickelnde Gas bis auf eine Spur frey ist.

§. 4.

Beschreibung der Eigenschaften eines reinen, nach angeführter Methode dargestellten, Sauerstoffgases.

Das Sauerstoffgas ist schwerer als die atmosphärische Luft: ein Cubikzoll wiegt nach Lavoisier ½ Gran (0,50 Gran) und eben so viel atmosphärische Luft nur ⅖ Gran (0,40 Gran). Es ist geschmack- und geruchlos. Im Wasser ist es löslich. Es hat keine Eigenschaft einer Säure. Es ist vorzüglich zum Einathmen und Verbrennen dienlich. Denn alle brennbaren Körper, welche in der atmosphärischen Luft nur glimmen, lodern in ihm zur hellen Flamme, und die in ersterer flammenden brennen in letzterem weit stärker. Dergleichen Körper sind vorzüglich glimmender Holzspahn, Docht, Schwamm, Papier, Phosphor, Schwefel und andere.

Ja ſogar glühend erhitzte Metalle brennen darin; ſo brennt z. B. eine an der Spitze glühend erhitzte Stahlfeder mit blendend ſchönem Lichte und ſtarkem Funkenſprühen. Viele der darin verbrannten Körper bilden dabey Oxyde oder Säuren, wobey das Sauerſtoffgas verſchwindet und ſich mit dem brennenden Körper vereinigt: ſo bildet es mit dem Phosphor Phosphorſäure, mit dem Schwefel Schwefelſäure, mit dem Eiſen aber Eiſenoxyd. Durch dieſe Eigenſchaft, mit verſchiedenen dazu fähigen Stoffen ſich zu Säuren zu vereinigen, hat der Sauerſtoff auch ſeinen Namen erhalten. Uebrigens wird das nach oben beſchriebener Art bereitete Sauerſtoffgas, wenn es mit befeuchtetem Schwefelkali in einem verſchloſſenen Glaſe in Berührung geſetzt wird, allmählig vollkommen, bis auf einen höchſt geringen Antheil von Stickſtoffgas, eingeſogen, an deſſen Stelle bey Eröffnung des umgekehrten Glaſes unter Waſſer letzteres tritt. Eine gleiche Verſchwindung des Sauerſtoffgaſes erfolgt, wenn 1 Theil davon mit 2 Theilen Waſſerſtoffgas im Voltaiſchen Eudiometer durch den elektriſchen Funken entzündet wird. 21 Theile Sauerſtoffgas (0,21) bilden mit 79 Theilen (0,79) Stickſtoffgas ein dem atmoſphäriſchen Gaſe gleiches Gasgemiſch.

§. 5.

Prüfungsmethode des oben erhaltenen Sauerſtoffgaſes auf mögliche Verunreinigungen.

Sollte das Sauerſtoffgas bey einer Prüfung mit glimmendem Holze, Papier, Stahlfedern oder Drathe nicht die dieſer Gasart eigenen lebhaften Verbrennungserſcheinungen zu erkennen geben; und ſollte man hierdurch, oder durch etwas anderes veranlaſst, an der Reinheit deſſelben zu zweifeln Urſach haben; ſo kann man ſich von deſſen möglicher Verunreinigung, wie folgt, überzeugen:

Iſt es durch kohlenſtoffſaures Gas verunreinigt, ſo wird es beym Schütteln in einem verſchloſſenen Gefäſse

mit klarem Kalkwaſſer dieſes milchicht machen, und der Gehalt an kohlenſtofffaurem Gaſe wird ſich, wenn eine hinreichende Menge Kalkwaſſer zugegen war, durch die Menge des in das unter Waſſer umgekehrt geöffnete Gefäſs eindringenden Waſſers genau beſtimmen laſſen. Da aber bey der wenigen Menge des aufgelöſten Kalks im Waſſer des Kalkwaſſers oft eine zu groſse Menge davon zur angeführten Beſtimmung des kohlenſtofffauren Gaſes erfordert werden würde; ſo wird ſich bequemer durchs Schütteln mit etwas reinem gebrannten Kalk und Waſſer, wobey das kohlenſtofffaure Gas ſchneller und gänzlich eingeſogen wird, und durch das dafür, beym Oeffnen des umgekehrten Gefäſses unter Waſſer, eintretende Waſſer die wahre Gröſse der Beymiſchung vom kohlenſauren Gas zeigen. Sollte man eine bedeutende Menge Stickſtoffgas dabey vermuthen, ſo läſst ſich ſolches darthun, wenn man eine beſtimmte Portion des Sauerſtoffgaſes mit einer Auflöſung des Schwefelkali in Waſſer (2 Unzen Schwefelkali und 4 Unzen Waſſer) in einem verſchloſſenen Gefäſse, unter öfterm Umſchütteln, einige Tage in Berührung läſst, und hierauf die Flaſche unter Waſſer öffnet. War ſämmtliches Sauerſtoffgas vom Schwefelkali eingeſaugt, ſo wird dafür mit groſsem Geräuſch Waſſer eindringen; wird die Flaſche nicht davon gefüllt, und ſtrömt auch kein Waſſer mehr ein, wenn die Schwefelkali haltige Flüſſigkeit noch einige Tage mit der rückſtändigen Luft in Berührung war, ſo kann der Rückſtand als Stickſtoffgas angeſehn, und der Gehalt leicht dem Maaſse nach durch Abziehung des eingedrungenen Waſſers beſtimmt werden.

Sollte zu gewiſſen Zwecken der Gebrauch von chemiſch reinem Sauerſtoffgaſe erfordert werden, ſo würde man ſich freylich des oben angeführten oxychlorinſauren Kali's (überoxydirt ſalzſauren Kali's) zur Gewinnung deſſelben bedienen müſſen, aus welchem das Sauerſtoffgas auf die im §. 2. angeführte Behandlungsart chemiſch rein dargeſtellt werden kann.

b) Von dem Chlorin (oxygenirte Salzsäure).

(Oxydirte Salzsäure. Dephlogistisirte Salzsäure. *Chlorinum. Acidum muriaticum oxygenatum s. oxydatum. Acidum salis dephlogisticatum*).

§. 6.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Scheele war es, der 1774 bey Gelegenheit der Behandlung des schwarzen Manganoxyds (Braunsteins) mit Salzsäure, auch den merkwürdigen Stoff, die oxydirte Salzsäure entdeckte, mehrere ihrer merkwürdigsten Eigenschaften kennen lehrte, und sie dephlogistisirte Salzsäure nannte.

M. s. hierüber Scheele *Opuscula physic. chemic.* I. p. 249. u. d. *Kongl. Svenska Vetensk. academiens Handlingar för år* 1774. nr. XXI. §. 23—26.

Berthollet war es, der unter andern Erweiterungen unserer Kenntniss über die oxydirte Salzsäure auch die Mischungsbeschaffenheit derselben 1785 bekannt machte.

M. s. hierüber d. Abhandlung in d. *Mémoires de l'academie des sciences de Paris année* 1785, und übersetzt in v. Crell's chemischen Annalen 1790, B. II. S. 450.

Westrumb vermehrte die Kenntnisse von der oxydirten Salzsäure vorzüglich dadurch, dass er 1790 die Entdeckung von der Selbstentzündung mehrerer oxydationsfähigen Stoffe als einiger Metalle, geschwefelter Metalle, Schwefel, Phosphor und dergl. in der gasförmig oxydirten Salzsäure machte.

M. s. hierüber v. Crell's chemische Annalen 1790, B. 1. S. 5 und 109, und B. 2. S. 45.

Chenevix trug ebenfalls durch seine 1802 bekannt gemachten Versuche über eine Menge Verbindungen dieser Säure mit den Salzbasen und dergl. sehr viel

zur Vermehrung unserer Kenntniss über die Natur und Eigenschaften dieser Säure bey.

M. s. hierüber die *Philosoph. transactions for* 1808, Vol. I. p. 126, und übersetzt in Gehlen's neuem Journal der Chemie, 1 B. 1805. S. 585—648.

Ausser den angeführten verdienten Chemikern haben sich auch noch folgende grosse Verdienste um die Aufklärung unserer Einsichten über den mehr genannten Stoff erworben: Göttling, Pellettier, Hermbstädt, Morveau, Fourcroy, Scopoli, Trommsdorff und Schmeisser. 1810 machte H. Davy seine neue Theorie über die Natur der oxydirten Salzsäure bekannt, welche er theils aus einer Menge Thatsachen anderer Chemiker, theils aus einer grossen Reihe eigener Versuche abgeleitet hat, nach welcher diese vermeintliche Säure ein einfacher, dem Sauerstoff in vielen Beziehungen gleichkommender Stoff ist; welchen er nachher mit dem Namen Chlorin, nach der grünlich gelben Farbe dieser gasförmigen Flüssigkeit, belegte.

M. s. d. Abhandlung im Schweigger'schen Journale, 5. B. S. 95 u. f. f.

§. 7.

Beste Darstellungsart des dunstförmigen und des flüssigen Chlorins (oxygenirte Salzsäure).

Um das dunst- oder gasförmige Chlorin (oxygenirte Salzsäure, *Acidum muriaticum oxygenatum vapori* s. *gasiforme*) darzustellen, verfährt man am besten wie folgt: In eine geräumige, nur zur Hälfte von den darin zu behandelnden Stoffen gefüllt werdende Tabulatretorte, an welche eine förmig gekrümmte Glasröhre wohl angekittet worden ist, gebe man durch den Tubulus ein Gemenge aus 3 Theilen Kochsalz und einem Theile reinem fein gepülverten schwarzen Manganoxyde, lege die Retorte in ein Sandbad und leite die Mündung der angekütteten Glasröhre unter

den Trichter der mit heifsem Waffer gefüllten pneumatifchen Wanne, oder in deren Ermangelung in ein anderes dazu fchickliches mit Waffer gefülltes Gefäfs. Hierauf gebe man eine Mifchung aus 2 Theilen Schwefelfäure und einem Theile Waffer hinzu, verfchliefse den Tubulus aufs befte, und erwärme den Sand mäfsig durch untergelegte Kohlen. Hat fich nun das Chlorin (die oxygenirte Salzfäure) einige Zeit entwickelt und die atmofphärifche Luft der Gefäfse herausgetrieben, welches man an der Ausfüllung der Retorte und Glasröhre mit gelben Dünften erkennt, fo ftelle man eine mit heifsem Waffer gefüllte Glasflafche, die mit einem wohl eingefchmirgelten Glasftöpfel feft verfchloffen werden kann, über die Mündung des Trichters der pneumatifchen Wanne oder der Glasröhre, halte einftweilen mehrere, eben fo wie die erfte befchaffene, mit heifsem Waffer gefüllte Glasflafchen bereit, und ftürze eine frifche über, wenn die erfte mit Chlorin (oxygenirte Salzfäure) gefüllt ift, verfchliefse die gefüllte Flafche fchnell mit dem Glasftöpfel, und verfahre auf gleiche Weife fo lange, als fich noch fchwach Chlorin (oxygenirte Salzfäure) entwickelt. Sollte diefes aufhören, fich lebhaft zu entwickeln, fo verftärke man die Hitze des Sandbades allmählig in gleichem Maafse, als die Entwickelung fchwächer wird. Hat die Entwickelung bey einem bis zum Siedgrade des Waffers ftei genden Erhitzen des Sandbades aufgehört, fo kann die Arbeit als vollendet angefehen, und die mit dem Chlorin (oxygenirte Salzfäure) gefüllten Flafchen zum dereinftigen Gebrauch an einem kühlen Orte aufgehoben werden. Der Rückftand in der Retorte kann zum pharmaceutifch - chemifchen Gebrauche nicht mehr angewendet werden, und ift ein Gemenge von fchwefelfaurem Natron und falzfaurem Mangan. Zu bemerken ift es übrigens, dafs man Chlorin (oxygenirte Salzfäure) auf mehrere Arten darftellen kann, wobey es aber immer dadurch entfteht, dafs man die Salzfäure mit Körpern, die reichlich mit

Sauerſtoff verſehen ſind, und dieſen zum Theil in der Hitze oder auf andere Art leicht fahren laſſen, als mit ſchwarzem Kobaltoxyde, rothem und braunem Bleyoxyde, mit Chromionſäure und mit Salpeterſäure in Berührung ſetzt. Auf letztere Art entſteht durch bloſses Miſchen von 1 Theile concentrirter Salpeterſäure von 1,250 Eigenſchwere mit 2 Theilen rauchender Salzſäure von 1,150 Eigenſchwere die ſalpetrigſaure oxygenirte Salzſäure, ſonſt Königswaſſer (*Aqua regis*) genannt. Die Darſtellung der flüſſigen oxygenirten Salzſäure (*Acidum oxygenatum liquidum*), die man auch Bleichwaſſer nennt, wird am beſten folgender Maaſsen veranſtaltet: In einen gläſernen, ins Sandbad geſtellten, nur zur Hälfte von den darin zu behandelnden Stoffen gefüllt werdenden Kolben gebe man die oben angegebenen Materialien, und ſetze noch 1 Theil Waſſer mehr hinzu; kütte hierauf einen gläſernen Helm gehörig luftdicht auf, an deſſen Schnabel eine gehörig lange förmige Glasröhre angekittet worden iſt, führe deren Mündung an den Boden eines ſchmalen hohen ſteinernen Topfes, in welchem ſich 64—70 Theile kaltes Waſſer befinden, und der mit einem genau ſchlieſsenden Deckel verſehen iſt, an deſſen Rande ſich eine Oeffnung zum Hindurchleiten der Röhre und in deſſen Mitte eine andere zum Hindurchſtecken eines gehörig langen hölzernen Quirls befindet. Iſt alles ſo zugerichtet, ſo erwärme man das Gemiſch im Kolben mäſsig, ſetze, ſo wie die Entwickelung des Chlorins anfängt, durch anhaltendes Quirlen die Waſſermaſſe in Bewegung, damit der entwickelte Stoff immer mit einer neuen Portion Waſſer in Berührung komme; vermehre alsdann, wenn die Entwickelung ſchwächer zu werden anfängt, allmählig ſteigend das Feuer, und halte damit und mit Quirlen der Maſſe ſo lange an, bis ſich nichts Gasförmiges mehr aus dem Kolben entwickelt. Bereitet man nur kleine Mengen dieſes Stoffes, ſo kann

auch zur Vereinigung der Säure mit dem Waſſer eine Flaſche vom Woulf'ſchen Apparat angewendet, der Schnabel des Helms in die eine Oeffnung am Boden der Flaſche geleitet, die andere Oeffnung verſtopft und durch die dritte in der Mitte befindliche ein zum Bewegen des Waſſers ſchickliches Inſtrument hineingeſteckt, oder überhaupt der Woulf'ſche Apparat zur Anſchwängerung des Waſſers mit dem Chlorin (oxygenirte Salzſäure) benutzt werden. Bey beiden Verfahrungsarten iſt es nicht nur nothwendig, das Waſſer möglichſt kalt zu halten, ſondern auch ſich in Acht zu nehmen, durch das Quirlen der Glasröhre keinen Schaden zuzufügen. Auf dieſe Art wird man eine ſehr ſtark mit Chlorin (oxygenirte Salzſäure) geſchwängerte Flüſſigkeit erhalten.

Zum Verkütten der bey dieſer Arbeit gebräuchlichen Gefäſse kann man ſich eines Kütts, aus weiſsem Thone mit Leinöl angeknetet bedienen; aber einer aus Mehlkleiſter, Mehl und vielem gebrannten Gyps iſt auch ſchon dazu hinreichend. Noch zu bemerken iſt es, daſs man ſich bey dieſer Arbeit für das Einathmen der Dünſte des Chlorins (oxygenirte Salzſäure) in Acht nehmen muſs; da dieſes leicht heftigen Bluthuſten und ſo gar den Tod durch Lungenkrampf bewirken kann.

§. 8.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darſtellung des dunſtförmigen und flüſſigen Chlorins (oxygenirte Salzſäure) auf die angeführte Art.

Wenn die concentrirte Salzſäure mit dem ſchwarzen Manganoxyde, welches eine geſättigte Verbindung des Manganmetalls mit Sauerſtoff iſt, in Berührung geſetzt wird, ſo erfolgt durch das Beſtreben eines Theiles Salzſäure, ſich mit einem Antheile unvollkommenen Manganoxyds zu verbinden, eine unvollkommene Zerlegung des vollkommenen Manganoxyds, nämlich die

Salzſäure, welche nur mit unvollkommenem oder braunem Manganoxyde Verbindung eingehen kann, ſcheidet ein Antheil Sauerſtoff vom vollkommenen Manganoxyde aus, und zwar derjenige Antheil, der das unvollkommene braune Manganoxyd zum vollkommenen machte, und dieſer tritt nach Davy's Theorie mit dem Waſſerſtoffe der Salzſäure zuſammen, Waſſer bildend, und das mit erſteren zuvor verbundene Chlorin wird frei und nimmt Gasform an. Nach der älteren Theorie hingegen verbindet ſich der genannte entwickelte Antheil Sauerſtoff geradezu mit einem Theile Salzſäure zu der ſogenannten oxydirten Salzſäure, welche Elaſticität annimmt, beſonders bey Anwendung von etwas Wärme, und gas- und vielmehr dunſtförmig entweicht und als Rückſtand bleibt ſalzſaures Manganoxydul. Die Entſtehung der oxygenirten Salzſäure iſt alſo in dieſem Falle der zuſammengeſetzte Erfolg von dem Beſtreben eines Theils Salzſäure ſich mit unvollkommenem Manganoxyde zu verbinden, und von der Neigung eines andern Theils Salzſäure, ſich mit einem Antheile Sauerſtoff zur oxydirten Salzſäure zu vereinigen und Gasform anzunehmen. Daſſelbe erfolgt in dem oben angeführten Proceſſe, nur daſs dabey erſt die Salzſäure durch die Schwefelſäure aus dem Kochſalze entwickelt wird. Die Anwendung des heiſsen Waſſers beym Auffangen des gasförmigen Chlorins (der gasförmig oxygenirten Salzſäure) iſt wegen der Auflöslichkeit deſſelben im kalten Waſſer nothwendig.

Die Bildung des flüſſigen Chlorins iſt der Erfolg von dem Vermögen des kalten Waſſers, ſich mit einem Antheile des gasförmigen in Verbindung zu ſetzen. Dieſes Vermögen ſteigt um ſo mehr, je kälter man das Waſſer anwendet, und je mehr es durch Schütteln oder Quirlen Berührungspunkte mit demſelben erhält. Die Entbindungsröhre wird bey dieſem Verfahren deshalb bis an den Boden des Gefäſses, worin das zur Aufnahme der oxygenirten Salzſäure beſtimmte Waſſer befind-

lich ist, geführt, damit die Säure, so wohl durch den ganzen Druck der Wassersäule, als durch das beym Aufsteigen der Blasen längere Berühren mit dem Wasser dazu genöthigt, um so leichter angesogen werde.

§. 9.

Beschreibung der Eigenschaften des Chlorins (oxygenirte Salzsäure.)

Das reine Chlorin (reine oxygenirte Salzsäure) ist bey der mittleren Temperatur der atmosphärischen Luft ein elastisches gasförmiges Flüssiges, das zwar durchsichtig ist, aber eine gelbgrünliche Farbe besitzt. Bey 4° Reaumur über dem Gefrierpunkte geht es in dichten krystallinischen Zustand über, den es aber bey erhöheter Temperatur wieder verläst. Es ist schwerer als die atmosphärische Luft; besitzt einen eigenthümlichen süslich bittern, sehr scharfen Geschmack und durchdringenden erstickenden Geruch. Auf die Geruchs- und Respirationsorgane wirkt es äuserst heftig; so trocknet es z. B. den Nasenschleim aus und führt schnupfenähnliche Zufälle herbey; im Schlunde bewirkt es ein Gefühl der Trockenheit, und reizt aufs heftigste zum Husten, so dass davon gar leicht Bluthusten und Lungenentzündung und Krampf erfolgt. Es entfärbt die mehresten Farbestoffe organischer Abkunft vollkommen und zerstört selbst den Indig. Eben so zerstört es die Geruch verbreitenden Stoffe organischer Abkunft und dient dadurch zur Zerstörung schädlicher in der Luft verbreiteter Miasmen. Ein Cubikzoll Wasser nimmt bey 10° Reaumur ohngefähr 1,6 Gran davon auf und bildet dadurch das flüssige Chlorin (die flüssige oxygenirte Salzsäure). Es ist in Licht und Wärme unveränderlich. Alle mit dem Sauerstoff verwandten Stoffe verbinden sich auch mit dem Chlorin. Diese Verbindungen des Chlorins sind bisweilen mit Erscheinungen eines wahren Verbrennens verbunden, wie bey dem Phosphor, dem

Ammonium und dem Zinnober, Wismuth, Spiefsglanz, Zink, Zinn u. a. Metallen, und haben eine falzähnliche Befchaffenheit, und finden bey einigen ohne Anwendung von Wärme, bey andern nur mit Anwendung derfelben Statt. Zu den letztern gehört die Kohle, der Diamant und der Schwefel. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden geht fie eine Reihe Verbindungen ein, und veranlafst damit theils die Entftehung der fonft unter dem Namen falzfaurer Salze bekannten Verbindungen, theils die überoxydirt falzfauren Salze, indem, nach der ältern Anficht, bey der Kryftallifation ein Theil der oxygenirten Salzfäure ihren Sauerftoff an einen andern überträgt, fo dafs jener dabey zur gemeinen Salzfäure und diefer zur überoxydirten Salzfäure übergeht und ein falzfaures und überoxydirt falzfaures Salz bildet. Diefe überoxydirt falzfauren Salze zeichnen fich vorzüglich dadurch aus, dafs fie weit eher mit brennlichen Stoffen verpuffen, erhitzt Sauerftoffgas liefern, und dabey in falzfaure Salze übergehn; zerrieben unter lebhaftem Kniftern und im Dunkeln dabey bemerkbarem Funkenfprühen und bey günftigen Umftänden, wenn es mit oxydirbaren Stoffen, als Schwefel, Kohle und dergl. in fchicklichem Verhältniffe gefchieht, felbft unter heftigem Geräufch verpuffen, und dafs fie mit verfchiedenen Säuren übergoffen Chlorin und Euchlorin (eine Verbindung von Chlorin und Sauerftoff, Chlorinoxyd) in gelben Dämpfen aus fich entwickeln laffen, welches letztere die merkwürdige Eigenfchaft befitzt, fchon beym Erwärmen des Gefäfses, worin es fich befindet, unter einer leichten Verpuffung in Sauerftoff und Chlorin zu zerfallen.

Das flüffige Chlorin (oxygenirte Salzfäure) ift vollkommen durchfichtig und nach Verfchiedenheit der Sättigung blofs grünlich gelb oder auch faft ungefärbt; riecht faft fo erftickend wie das gasförmige, und fchmeckt mehr oder weniger fcharf, herbe und zufammenziehend. Durchs Sonnenlicht wird es unter Entwi-

ckelung von Sauerſtoffgas zur gemeinen Salzſäure zurückgeführt, wahrſcheinlich durch Zerlegung eines Antheils Waſſers, deſſen Waſſerſtoff ſich mit dem Chlorin zur Salzſäure vereinigt, und durchs Erhitzen das aufgelöſte gasförmige Chlorin beynahe ganz wieder ausgeſchieden. Es wirkt eben ſo zerſtörend auf die Farben der organiſirten Natur wie das gasförmige, und wird wegen dieſer Eigenſchaft auch zum Bleichen angewendet. Es verbindet ſich ebenfalls mit vielen oxydir- und oxygenirbaren Stoffen, doch weniger kräftig und ſchnell als das gasförmige, wobey Sauerſtoff ausgeſchieden wird, und Salzſäure entſteht, die ſich nicht ſelten mit dem oxydirten Körper chemiſch vereinigt. Gegen die Salzbaſen verhält es ſich wie das gasförmige. Nach Chenevix ſoll die gasförmige oder rein oxygenirte Salzſäure aus 0,84 Salzſäure und 0,16 Sauerſtoff beſtehen, welche Angabe indeſſen mit Davy in Widerſpruch ſteht, da es nach dieſem ein einfacher Körper iſt.

§. 10.

Prüfung des Chlorins (oxygenirte Salzſäure) auf mögliche Verunreinigungen.

Bey dem gasförmigen Chlorin (oxygenirte Salzſäure) dürfte wohl keine zu entdeckende Verunreinigung Statt finden, und bey dem flüſſigen wohl nur die durch zu vieles Waſſer, wenn entweder anfangs das Waſſer nicht gehörig mit gasförmigem Stoff geſättigt worden war, oder die Einwirkung des Lichts und der Wärme einen groſsen Antheil wieder aus der Verbindung mit Waſſer ausgeſchieden hat. So wohl der eine als der andere dieſer Fälle würde ſich durch den Mangel des erſtickenden Geruchs und ſcharfen Geſchmacks und durch das Unvermögen, eine Indigauflöſung in Schwefelſäure kräftig zu entfärben, ſehr leicht zu erkennen geben.

Zweyte Abtheilung.

Von den gasförmigen oxygenir- und oxydirbaren Stoffen.

a) Vom Salpeterſtoffgaſe.

(*Gas azoticum.* Stickgas. Stickſtoffgas. Phlogiſtiſirte Luft. Verdorbene Luft.)

§. 11.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Dr. Rutherdorf zu Edinburg war der erſte, welcher 1772 dieſe Gasart in der atmoſphäriſchen Luft erkannte, ohne ihr einen beſtimmten Namen beyzulegen.

M. ſ. deſſen Abhandlung *de aëre mephitico.*

Scheele erkannte das Stickſtoffgas genauer in der atmoſphäriſchen Luft um das Jahr 1774, wo er es auf mannigfaltige Weiſe, unter andern auch durch Hülfe einer Auflöſung von Schwefelkali, daraus abgeſondert darſtellte und es verdorbene Luft nannte, welche Thatſache jedoch erſt 1777 durch den Druck bekannt wurde.

M. ſ. d. Abhandlung über Feuer und Luft, §. 8.—29. in deſſen ſämmtlichen phyſiſchen und chemiſchen Werken.

Lavoiſier ſetzte 1774 und 1775 durch viele Verſuche dieſe Thatſache auſſer Zweifel, beſtätigte und erweiterte Scheele's Erfahrungen, welchen zu Folge durch jeden oxydirbaren Körper, der mit dem Sauerſtoffe keine gasförmige, ſondern feſte Verbindung eingeht, das Stickſtoffgas aus der atmoſphäriſchen Luft rein dargeſtellt werden könne. Er gab erſt die richtige Aufklärung über deſſen Natur, und belegte es mit dem Na-

Namen *Gas azote*, welcher ſpäterhin von teutſchen Chemikern durch Stickgas, Stickſtoffgas überſetzt und nach einiger Zeit auch Salpeterſtoffgas genannt wurde.

M. ſ. Lavoiſier *Syſtem* Vol. I. p. 65. und deſſen *Opuscules phyſiques et chymiques. à Paris.* 8. Tom. V.

Berthollet war es, welcher 1790 eine Methode entdeckte, durchs Sieden des Muskelfleiſches mit ſehr verdünnter Salpeterſäure reines Stickſtoffgas zu gewinnen.

M. ſ. deſſen Abhandlung hierüber in v. Crells chemiſchen Annalen, 1790. 2ter Band, S. 172—175.

Bucholz und Meiſsner fanden 1815 durch die entſcheidendſten Verſuche, daſs ſich auf dem hiebevor angezeigten Wege durchaus kein reines Stickſtoffgas gewinnen laſſe; ſondern daſs dieſes ſtets eine groſse Menge kohlenſtofffaures Gas enthalte, welches ihm zuvor durch Schütteln mit Kalkmilch vollkommen entzogen werden müſſe.

M. ſ. Trommdorff's Journal, 25. Band 1. St. S. 59—71.

§. 12.

Beſte Bereitungsart des Stickſtoffgaſes.

Man nehme 1 Theil (1 Pfund) vom Fett gereinigtes Muskelfleiſch, übergieſse es fein zerſtückt in einer gläſernen Retorte von der Gröſse, daſs ſie beynahe von den Stoffen angefüllt wird, mit eben ſo viel durch 2 Theile reines Waſſer verdünnter reiner Salpeterſäure von 1,250 Eigenſchwere, füge an die Retorte eine Glasröhre von der im §. 2. beſchriebenen Form durch einen *guten* Beſchlag an den Retortenhals, leite dieſe nach gehörigem Austrocknen des Beſchlags in ein Gefäſs, welches mit friſch ausgekochtem Waſſer gefüllt iſt, ſtülpe eine Glasflaſche, mit friſch ausgekochtem Waſſer angefüllt, darüber, und erwärme nun die ins Sandbad geſetzte Retorte allmählig bis zu dem Punkte, wobey ſich Stickſtoffgas zu entwickeln anfängt. Wenn die atmo-

ſphäriſche Luft der Gefäſse durch das ſich entwickelnde Stickſtoffgas ausgetrieben worden iſt, und noch ohngefähr 8 bis 12 Unzen der entwickelten Luft übergegangen ſind, ſo ſtülpe man eine andere mit friſch gekochtem Waſſer gefüllte Flaſche über, fange das nun übergehende Stickſtoffgas zum Gebrauch auf, und fahre mit Ueberſtülpen friſcher mit mehrmahls angeführtem Waſſer gefüllten Flaſchen ſo lange fort, als noch Gas übergeht, wobey immer auf genaue Verſchlieſsung derſelben unter Waſſer durch gute Korkſtöpſel zu ſehen iſt.

Von der hier oben angeführten Menge der Stoffe wird bey einer ſchicklichen Behandlung ein 1148 Unzen betragendes Gasgemiſch erhalten werden, welches aus 804 Unzen Stickſtoffgas und 344 Unzen kohlenſtofffaurem Gaſe zuſammengeſetzt iſt. Um das letztere Gas vom erſteren zu trennen, wird die ganze Menge des erhaltenen Gasgemiſches in eine geräumige gläſerne Vorlage, die zuvor mit gekochtem Brunnenwaſſer angefüllt worden iſt, übergefüllt, ſodann 16 Unzen einer guten Kalkmilch hinzugefügt, (dieſe Kalkmilch läſst ſich bereiten, wenn man 2 bis 4 Unzen gut gebrannten Kalk mit der 6- bis 8fachen Menge, oder ſo viel, als zur gehörigen Verdünnung des Ganzen nöthig iſt, deſtillirten Waſſer durch Umſchütteln in einem ſchicklichen verſchloſſenen Gefäſse mengt), nach ſogleich luftdicht verſchloſſenem Gefäſse das Ganze eine halbe bis eine Stunde anhaltend und ſtark geſchüttelt; und nachdem die Vorlage in ein Gefäſs, das mit einer hinreichenden Menge gekochten Brunnenwaſſers unter der Waſſerfläche geöffnet iſt, wobey der Raum, welchen das durch die Kalkmilch verſchluckte kohlenſtofffaure Gas zuvor einnahm, von dem eindringenden Waſſer eingenommen wird, wird der Reſt des Gaſes, welcher das reine Stickſtoffgas iſt, in zuvor mit gekochtem Waſſer angefüllte Glasflaſchen von beliebiger Gröſse in der pneumatiſchen Wanne übergefüllt, und das jedesmahl mit Gas gefüllte Gefäſs noch unter der Waſſeroberfläche genau verſtöp-

felt. Bei einer genauen Behandlung wird man die bereits als Beſtandtheil des Gasgemiſches angeführte Menge Stickſtoffgas erhalten.

Sollte jemand die Bereitung des Stick- oder Salpeterſtoffgaſes auf die eben beſchriebene Art nicht genehm finden, ſo kann ſolches auch durch Schütteln, und 48- bis 72ſtündiges Berühren, von 4 Maaſs atmoſphäriſcher Luft (dem Volum nach) mit einer Miſchung aus 2 Unzen Schwefelkali, 1 Unze Aetzkali und 8 Unzen Waſſer bewirkt werden, wobey ſowohl der Gehalt an kohlenſtofffaurem Gas als der an Sauerſtoffgas in der angewandten atmoſphäriſchen Luft durch Einſaugung verſchwinden und das Stickſtoffgas rein zurückbleiben wird.

Noch auf eine dritte Art endlich läſst ſich das reine Stickſtoffgas gewinnen, wenn man ſalpeterſaures Ammonium, mit einer ſtarken Portion trocknem und reinem Sande vermengt, in einer mit dem pneumatiſchen Apparate in Verbindung geſetzten Retorte erhitzt. Der Sauerſtoff der Salpeterſäure verbindet ſich hierbey mit dem Waſſerſtoff des Ammoniums zu Waſſer, und der Stickſtoff beider Verbindungen tritt gasförmig aus.

§. 13.

Aetiologie oder Erklärungsart des Vorgangs bey vorſtehender Bereitung.

Beym Erwärmen der verdünnten Salpeterſäure in Berührung mit dem Fleiſche wird ſolche wahrſcheinlich von dem Waſſerſtoff, welcher einen Beſtandtheil des Fleiſches ausmacht, zerlegt: ihr Sauerſtoff verbindet ſich mit ihm zum Waſſer und wahrſcheinlich auch mit einem andern Antheil Waſſerſtoff und dem Kohlenſtoff des Fleiſches zu einer Tripelverbindung, wodurch ihr Stickſtoff oder Salpeterſtoff frey wird, und Gasform durch Hülfe der Wärme annimmt. Zu gleicher Zeit entwickelt ſich auch eine groſse Portion Stickſtoff gasförmig aus dem zerlegten oder veränderten Fleiſche,

von welchem der Stickſtoff einen Hauptbeſtandtheil ausmachte. Dabey verbindet ſich auch ein Antheil des Kohlenſtoffs von dem auf dieſe Art behandelten Muskelfleiſche mit einem Theile Sauerſtoff der Salpeterſäure zum kohlenſtofffauren Gaſe. Das gebildete Stickſtoffgas mit dem kohlenſtofffauren Gaſe treibt nun das Waſſer aus den übergeſtülpten Flaſchen, und dieſe werden an deſſen Statt davon angefüllt. Beym Schütteln des erhaltenen Gasgemiſches mit Kalkmilch wird nun das kohlenſtofffaure Gas mittelſt ſeiner ſtarken Verwandtſchaft zum reinen Kalk, das ſich in der Kalkmilch befindet, von dieſer eingeſogen, und ein groſser Theil des darin befindlichen Kalks, in kohlenſtofffauren Kalk verwandelt: da hierbey ein beträchtlicher luftlerer Raum entſteht, in welchem ſich das rückſtändige Stickſtoffgas vertheilt, ſo muſs natürlich beym Oeffnen des Gefäſses, in welchem das Schütteln vorgenommen worden war, unter Waſſer durch den Druck der darüber befindlichen Luftſäule, ſo viel Waſſer in das Gefäſs hineingetrieben werden, als zuvor das kohlenſtofffaure Gas dem Raume nach betrug.

Eine gläſerne und keine metallene Entbindungsröhre muſs deshalb bey der angeführten Bereitungsart angewendet werden, damit, wenn ja etwas Salpeterſäure beym Kochen überſprützen ſollte, kein Salpetergas entſtehen und ſich mit dem entwickelten Stickſtoffgas vermiſchen könne, welches gegentheils der Fall ſeyn könnte.

Friſch gekochtes Waſſer iſt deshalb anzuwenden nothwendig, damit das beym Auffangen hindurchſtrömende Stickſtoffgas nicht durch Sauerſtoffgas und kohlenſtofffaures Gas, welche ſich mehr oder weniger im Waſſer aufgelöſt befinden, verunreinigt werde.

§. 14.

Beſchreibung der Eigenſchaften eines nach der angeführten Methode dargeſtellten Stickſtoff- oder Salpeterſtoffgaſes.

Es iſt ſpecifiſch leichter als atmoſphäriſches Gas; denn ein Cubikzoll deſſelben wiegt nach Lavoiſier $\frac{11}{27}$ (0,44) Gran, ein gleiches Volum der atmoſphäriſchen Luft dagegen $\frac{23}{50}$ (0,46) Gran. Es dient weder zum Verbrennen, noch zum Athemholen; vielmehr verlöſchen brennende Körper und ſterben athmende Thiere in kurzer Zeit darin. Es iſt geruch- und geſchmacklos. Es vermiſcht ſich mit dem Sauerſtoff- und dem atmoſphäriſchen Gaſe in allen Verhältniſſen, ohne dabey zerſetzt zu werden. 4 Theile davon mit 1 Theil Sauerſtoffgas giebt ein dem atmoſphäriſchen Gaſe völlig gleiches Gasgemiſch, das durch Elektriſirung in Salpeterſäure übergeht, welche aus Stickſtoff und Sauerſtoff im verdichteten Zuſtande beſteht. Mit Waſſerſtoff bildet es im verdichteten Zuſtande das Ammonium. Endlich wird es von keinem Körper bedeutend eingeſogen, der Sauerſtoff einſaugt.

§. 15.

Prüfungsmethode des auf vorhin angegebene Art erhaltenen Stickſtoffgaſes auf mögliche Verunreinigungen.

Das auf beſchriebene Art gewonnene Stickſtoffgas könnte nur durch kohlenſtofffaures Gas, Salpetergas und Sauerſtoffgas verunreinigt ſeyn, wenn es wirklich verunreinigt wäre. Die Beymiſchung des erſten würde ſich durch die oben §. 5. angegebene Art vermittelſt Kalkwaſſer und Kalkmilch darthun laſſen. Die Beymiſchung des zweyten würde ſich durch Zumiſchung von etwa eben ſo viel atmoſphäriſcher Luft zu einem Theil unſers Stickſtoffgaſes ergeben; denn dadurch würden rothgelbe oder gelbliche ſalpetrigſaure Dämpfe entſtehn, und es würde Einſaugung von Luft Statt finden, die durchs Oeffnen des die Miſchung enthaltenden Gefäſses

unter Waſſer dargethan werden könnte, wenigſtens aber müſste das Gasgemiſch nach ſalpetriger Säure riechen, wenn wirklich Salpetergas dabey zugegen wäre. Die Beymiſchung des dritten Stoffs betreffend, ſo würde ſolche auf die §. 5. angegebene Art durchs Schütteln und durch Berührung mit einer Auflöſung von Schwefelkali zu entdecken ſeyn; denn im Fall ſolche wirklich Statt fände, ſo würde das auf die beſchriebene Art behandelte Gas eine Verminderung durch das von der Schwefelkali-Auflöſung eingeſogen werdende Sauerſtoffgas erleiden, die durchs Oeffnen der umgekehrten Flaſche unter Waſſer leicht zu entdecken ſeyn wird.

b) Von dem Waſſerſtoffgaſe.

(*Gas hydrogenium.* Brennbares Gas. Brennbare Luft.)

§. 16.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Früher ſchon kannte man brennbare Gasarten, die die Natur ſelbſt bildete; jedoch entdeckte erſt Cavendiſh 1781 die Methode, das eigentliche brennbare oder Waſſerſtoffgas zu bereiten, und nannte es brennbare Luft. Er erhielt es durchs Auflöſen von Eiſen oder Zink in verdünnter Salz- oder Schwefelſäure im pneumatiſchen Apparat.

M. ſ. *Philoſoph. transact.* LVI. 141.

Lavoiſier und Meusnier entdeckten erſt nachher, 1781, es auch durch Zerlegung des Waſſers vermittelſt glühenden Eiſens zu gewinnen; indem ſie Waſſerdämpfe durch einen glühenden Flintenlauf trieben.

M. ſ. Lavoiſier *traité élément.* Tom. IV. p. 54. und v. Crell's chemiſche Annalen 1788. S. 354—441.

Creve in Maynz und Dr. Aſch in Oxford entdeckten auch 1796 und 1797, daſs ſich durch zwey ſich berührende Metalle Waſſer zerlegen und Waſſerſtoffgas

dadurch darſtellen laſſe, welches in der Folge, 1800, nach Erfindung der Volta'ſchen Säule noch mehr durch Carlisle, Banks, Nicholſon und Andere beſtätiget wurde.

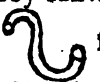
M. ſ. Gren's Grundriſs d. Chemie, 6te verb. Aufl. 1. Th. S. 154—155.

1811 machte Döbereiner die intereſſante Entdeckung, daſs ſich der Geruch, welchen das auf die gewöhnliche Art bereitete Waſſerſtoffgas beſitzt, ſehr leicht durch Schütteln mit angefeuchteter friſch geglüheter Holzkohle zerſtören laſſe.

M. ſ. Schweigger's Journal, Band 3. S. 577.

§. 17.

Beſte Bereitungsart des Waſſerſtoffgaſes.

Man gebe in eine Entbindungsflaſche mit 2 Oeffnungen, oder in Ermangelung derſelben in eine Tubulatretorte, deren Volum ſo beſchaffen iſt, daſs ſolche von den zu behandelnden Materien bis auf $\frac{2}{3}$ gefüllt wird, durch den Tubulus derſelben 1 Theil reines, fein zerſtücktes oder gekörntes Zink. Füge jetzt durch einen guten Kütt bey Anwendung einer Retorte eine ſo wie oben §. 2. angeführt worden, beſchaffene, bey Anwendung einer Entbindungsflaſche hingegen eine  förmig gekrümmte Röhre von Metallblech oder Glas daran, leite die Mündung derſelben unter reines, friſch gekochtes, in der pneumatiſchen Wanne, oder ſonſt in einem andern dazu ſchicklichen Gefäſse, befindliches Waſſer, gieſse nun durch den Tubulus der Retorte, oder durch die eine Oeffnung der Entbindungsflaſche, ein Gemiſch von 3 Theilen reiner concentrirter Salzſäure von 1,140 — 1,160 Eigenſchwere, und 6 Theilen Waſſer hinzu, und verſtopfe die Oeffnung der Entbindungsflaſche, oder den Tubulus, ſchnell und luftdicht. Das ſich nun entwickelnde Gas laſſe man ſo lange, ohne es aufzufan-

gen, entweichen, bis die sich auf der Oberfläche des Wassers bildenden Gasblasen bey Berührung mit einem flammenden Körper ruhig abbrennen. Hierauf stülpe man eine mit frisch gekochtem Wasser angefüllte Flasche über; ist diese durch das sich entwickelnde Gas gefüllt, so stülpe man eine andere über, und fahre damit so lange fort, als noch Gas entwickelt wird. Dabey sorge man für gute Verwahrung der Flaschen durch gute Korkstöpsel unter Wasser, wobey es zur bessern Verwahrung vorzüglich gut ist, noch $\frac{1}{2}$ bis 1 Unze Wasser in jeder Flasche zu lassen, und sie umgekehrt gestellt an einem kühlen Ort aufzubewahren.

Kann man mit einem weniger reinen Wasserstoffgas, als das hierdurch zu erhaltende ist, zufrieden seyn, so kann man es auf dieselbe Weise durch Anwendung von Eisen und Schwefelsäure bereiten; immer wird es freylich etwas schwefelig riechen und einen Antheil Kohlenstoff enthalten, welcher üble Geruch sich jedoch leicht zerstören lässt, wenn man 48 Theile einer solchen Luft dem Maasse nach mit 1 Theil frisch geglüheter Holzkohle, die durch eben so viel Wasser dem Gewichte nach angefeuchtet ist, 24 Stunden, oder länger, in verstöpfelten Gefässen ruhig stehen lässt.

§. 18.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorstehender Bereitung des Wasserstoffgases.

Wenn Säuren, dergleichen die Salz- und Schwefelsäure sind, in durch Wasser gehörig verdünntem Zustande mit Zink, Eisen und noch einigen andern Metallen, die eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, in Berührung gesetzt werden; so folgt eine Zerlegung des Wassers, das aus Wasser- und Sauerstoff besteht. Das Metall oxydirt sich auf Unkosten des Sauerstoffs des Wassers, wird in diesem oxydirten Zustande von der Säure aufgelöst, und es entsteht nach Verschie-

denheit der Anwendung der Materialien salzsaures Zink oder Eisen, oder auch schwefelsaures Zink oder Eisen, und zu gleicher Zeit nimmt der dadurch frey gewordene Wasserstoff Gasform an, und entweicht mit grosser Lebhaftigkeit als Wasserstoffgas. Dass die Entwickelung des Wasserstoffgases hierbey blos Folge der Desoxydation des Wassers sey, und dass die Säure selbst hierbey keine Veränderung durch Verlust an Sauerstoff erleide, ist durch viele Versuche dargethan worden. Aber dessen ungeachtet ist es bis jetzt noch nicht bestimmt bewiesen, wodurch die gegenwärtige Säure die Wasserzerlegung bewirken helfe; denn dass sie sie bewirken helfe, zeigt die Nichtzerlegung des Wassers durch Eisen und Zink bey derselben Temperatur, wenn eine der angezeigten Säuren fehlt. Einige schreiben es dem starken Bestreben der Säure, Metalloxyd aufzunehmen, zu, wodurch die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff des Wassers verstärkt, dadurch die Zerlegung desselben herbeygeführt, und dessen Wasserstoff frey und gasförmig werde. Andere hingegen legen es einem durch die Säure herbeygeführten elektrischen Zerlegungsprocesse bey, und das wohl mit grösserer Wahrscheinlichkeit, ohne jedoch die Sache selbst bestimmter erklären zu können. Der weitere Erfolg bey der Gewinnung und Auffangung des Wasserstoffgases, bey Anwendung der beschriebenen Methode, beruhet übrigens auf den schon oben angeführten Gründen.

§. 19.

Beschreibung der Eigenschaften eines reinen nach der angeführten Methode gewonnenen Wasserstoffgases.

Das Wasserstoffgas ist die leichteste unter allen Gasarten, es ist 12 bis 14 Mahl leichter als das atmosphärische Gas, und ein Cubikzoll davon wiegt nur $\frac{7}{200}$ (0,035) Gran; daher steigen auch die damit gebildeten Seifenblasen, oder eigen dazu bereitete damit gefüllte Thier-

blaſen in der gemeinen Luft in die Höhe. Es iſt geſchmack- und geruchlos, und nur dann, wenn es durch Auflöſung des kohlenſtoffhaltigen Guſseiſens, in Schwefel- oder Salzſäure, oder durch Anwendung einer nicht gehörig mit Waſſer verdünnten Schwefelſäure, wenn auch mit reinem Eiſen, bereitet worden war, hat es im erſten Falle einen durch Auflöſung von Kohlenſtoff entſtandenen eigenthümlichen Beygeruch, im zweyten Falle riecht es etwas ſchwefelig. Mit dem Waſſer iſt es nach Paul's Verſuchen etwas miſchbar. Es iſt beym Zutritt des atmoſphäriſchen oder Sauerſtoffgaſes in einem ſo hohen Grade entzündlich, daſs ſelbſt in dieſem Zuſtande der geringſte elektriſche Funke eine Entzündung deſſelben bewirkt, ungeachtet es an und für ſich weder zur Unterhaltung des Verbrennens, noch des Athemholens dienlich iſt. Zwey Theile davon bilden mit 1 Theil Sauerſtoffgas dem Volum nach die Knallluft. Ohngefähr 12½ Theile davon dem Gewichte nach vereinigen ſich nach Theodor de Sauſſure mit 87½ Theilen Sauerſtoffgas durch langſames Verbrennen zu 100 Theilen Waſſer; oder nach Berzelius neuerer Unterſuchung findet dieſes mit 11,75 Waſſerſtoff und 88,28 Sauerſtoff Statt. Im verdichteten Zuſtande macht es einen wichtigen Beſtandtheil faſt aller organiſchen Körper, beſonders der leicht verbrennlichen, aus. Endlich iſt noch zu bemerken, daſs es durch keine Stoffe eingeſogen wird, welche Sauerſtoff einſaugen, als Schwefelalkalien, Phosphor und dergleichen.

§. 20.

Prüfungsmethode des auf die vorher angegebene Art bereiteten Waſſerſtoffgaſes auf mögliche Verunreinigungen.

Das Waſſerſtoffgas, welches durch ſchwefelige Säure, durch Kohlenſtofffäure, durch ein ſtinkendes Princip und durch Sauerſtoffgas verunreinigt ſeyn könnte, wenn es anders als auf die §. 17. angegebene Me-

thode bereitet, oder durch Zufall verunreinigt worden wäre, liefse fich auf folgende Weife prüfen: Schwefelige Säure und ftinkendes Princip würde fchon der Geruch hinlänglich darthun, noch beftimmter aber würde fich die Gegenwart der erftern durchs Schütteln mit einer Auflöfung von Aetzbaryt (Barytwaffer), aus dem fich dadurch bildenden Niederfchlag von fchwefeligfaurem Baryt, welcher, mit Salzfäure behandelt, die fchwefelige Säure fahren läfst, beweifen laffen. Was das kohlenftofffaure Gas und das Sauerftoffgas betrifft, fo kann man fich fehr leicht, 1) durchs Schütteln mit Kalkwaffer und 2) mit einer Auflöfung von Schwefelkali auf die §. 5. und 15. angeführte Art von deren Gegenwart überzeugen.

Dritte Abtheilung.

Von den feſten oxygenirbaren und oxydirbaren nicht metalliſchen Stoffen.

a) Von dem Phosphor.

(*Phosphorus.* Brand's Phosphor. Kunkelſcher Phosphor. Engliſcher Phosphor. Harnphosphor.)

§. 21.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Brand, ein verarmter Kaufmann aus Sachſen, der ſich aufs Goldmachen legte, und zu dem Ende auch den Urin behandelte, entdeckte 1669 dieſen merkwürdigen Stoff, den Phosphor, welcher Harnphosphor genannt wurde. Jedoch machte er daraus ein Geheimniſs.

M. ſ. Kunkel von Löwenſtern *Laboratorium chemicum*; Hamburg u. Leipzig. 8. 1716. S. 660—661. und G. W. Leibnitz *Miscellanea berolinenſia*, B. I.

Kunkel, um hinter das Geheimniſs der Bereitung des Phosphors zu kommen, ſtellte auch Verſuche mit dem Harne an, und war ſo glücklich, ſolchen 1674 auch darzuſtellen. Auch Boyle in England ſoll es zu gleicher Zeit gelungen ſeyn, ihn bey Behandlung des Harns zu entdecken.

M. ſ. Kunkel v. Löwenſtern am oben angeführten Orte, S. 663. und *The way of preparing the aërial Noctiluca Works*, B. IV. S. 37. auch B. V. S. 198 u. ſ. f.

Markgraf in Berlin war es, der im J. 1740 die Bereitungsart des Phosphors aus Harn ſehr vervollkommnete; jedoch war ſie noch höchſt langweilig, ekelhaft und koſtſpielig.

M. ſ. *Miscellanea berolinenſia*, 1740. III. 249. und *Mémoires de l'academie de Berlin*, 1746. 289.

Gahn entdeckte 1769 den Phosphor in den Knochen der Thiere, und Scheele mittelte gleichzeitig das beſtimmtere Verfahren aus, die Phosphorſäure aus den Knochen abzuſcheiden, und den Phosphor daraus zu bereiten, welches jetzt auch überall mit wenigen unweſentlichen Abänderungen zur Gewinnung des Phosphors angewendet wird.

M. ſ. Bergmann's Anmerkungen zu Scheffer u. Scheele phyſiſch-chemiſchem Werke, B. I. V. XXXIX.

§. 22.

Beſte Bereitungsart des Phosphors.

Drey Theile der auf die noch unten anzuführende Art durch Schwefelſäure aus den calcinirten Knochen geſchiedenen, trocknen Phosphorſäure ſchmelze man in einem dichten, wenn es möglich iſt, glaſurirten heſſiſchen Schmelztiegel, miſche nach dem Schmelzen 1 Theil feines Pulver aus Kohlen weichen Holzes darunter, pülvere das Gemenge im noch warmen Zuſtande und ſchütte es in eine kleine, höchſtens 1 bis 2 Pfund Waſſer zu halten fähige, faſt ganz damit gefüllt werdende, irdene, wo möglich glaſurirte, mit Lehm, Sand und Hede oder Werg wohl beſchlagene Retorte. Dieſe nun lege man in einem Reverberirofen auf die eiſernen Stäbe und kütte eine Vorlage mit Waſſer ſo vor, daſs der Retortenhals bis an die Oberfläche des Waſſers reicht, und zur Entweichung der ſich bey der Arbeit entwickelnden Gasarten zugleich eine Oeffnung zwiſchen den Fugen bleibt; welcher Zweck am bequemſten durch Einküttung einer dünnen Glasröhre erreicht wird. So zugerichtet gebe man bis zum Glühen der Retorte allmählig zu verſtärkendes Feuer, mit welchem man ſo lange anhält, bis aller Phosphor theils in leuchtenden Dämpfen, theils in Tropfen übergegangen iſt. Ehe dieſes aber erfolgt, wird erſt vorher noch Feuchtigkeit

der Phosphorsäure übergehn. Bey einer gut und glücklich betriebenen Destillation wird man selten mehr, als den 6ten bis 8ten Theil der angewandten Säure an Phosphor erhalten, der vorher, um ihn vom Phosphoroxyd und Schmutz zu reinigen, im geschmolzenen Zustande unter Wasser durch Leder oder dichte Leinwand gedrückt, und hierauf durch einen Glastrichter und Schmelzen unter Wasser in die gewöhnliche Form der Stängelchen gebracht wird.

§. 23.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorstehender Bereitung des Phosphors.

Wenn die Phosphorsäure, die aus Phosphor und Sauerstoff besteht, und wenn sie durch Schwefelsäure aus Knochen geschieden worden ist, noch einen Antheil phosphorsauren und schwefelsauren Kalk enthält, zur Darstellung des Phosphors mit Kohle im heftig glühenden Zustande in Berührung kommt, so erfolgt durch Einwirkung des Kohlenstoffs der Kohle auf den Sauerstoff der Phosphorsäure Entziehung des Sauerstoffs, dadurch Bildung von kohlenstoffsaurem Gas und Freywerdung des Phosphors, welcher nun durch den Wärmestoff ausgedehnt in die Vorlage oder in den Retortenhals entweicht, und nach erfolgtem Abkühlen in das vorgeschlagene Wasser untertaucht. Während der Entwickelung des Phosphors entsteht nicht nur das schon genannte kohlenstoffsaure Gas, sondern auch noch ein anderes von Trommsdorff entdecktes, sich dabey aus dem, einen Bestandtheil der Kohle vorher ausmachenden Wasserstoffe, einem Antheil Phosphor und aus etwas Kohlenstoff bildendes Gas, phosphorhaltiges Kohlen-Wasserstoffgas; welche Gasarten den Apparat aus einander sprengen könnten, wenn ihnen kein Ausweg durch die eingekittete Glasröhre gelassen würde. In der Retorte selbst bleiben die der

Phosphorſäure beygemiſcht geweſenen Verbindungen von Phosphorſäure, Schwefelſäure und Kalk und etwas Kohle zurück.

§. 24.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Phosphors.

Der Phosphor iſt eine einfache, durchſcheinende, weiſsgelbliche Subſtanz, die im Handel gewöhnlich in dünnen Stängelchen von Pfeifenſtielsdicke vorkommt, und welche, lange im Waſſer aufbewahrt, auf der Oberfläche mit einem weiſsen Oxyde bedeckt und dadurch undurchſichtig wird. Er hat eine Conſiſtenz beynahe wie Wachs, und läſst ſich wie dieſes ſchneiden und zerſtücken. Seine Eigenſchwere iſt 1,770. Er iſt im Waſſer unauflöslich, nur verändert dieſes ihn durch den Einfluſs des Lichts auf die beſchriebene Art auf ſeiner Oberfläche; dagegen iſt er in fetten und ätheriſchen Oelen, im abſoluten Alkohol und den Aetherarten etwas auflöslich, und bildet damit leuchtende Gemiſche; weit auflöslicher aber iſt er im Schwefelalkohol, nach Lampadius. Er ſchmilzt bey einer Temperatur, die geringer als die des ſiedenden Waſſers iſt, und ſchon bey der gewöhnlichen Temperatur (14° Reaumur) dampft und leuchtet er an der atmoſphäriſchen Luft, indem er den Sauerſtoff daraus anzieht und damit phosphorige Säure bildet, die ſich theils in Dämpfen in der Luft zerſtreuet, theils durch Anziehung von Waſſer aus der Luft einen flüſſigen Zuſtand annimmt, und dabey knoblauchartig riecht. Bey einer ſtärkeren Erhitzung (30 Grad Reaum.) entzündet er ſich endlich mit lebhafter Flamme, und vereinigt ſich dabey mit dem Sauerſtoffe der Luft zur Phosphorſäure, zum Theil aber auch zur phosphorigen Säure; und geſchah die Entzündung im eingeſchloſſenen Raume mit einer geringen Menge Luft, ſo bildet ſich ein braunes Phosphoroxyd, welches ſich nach dem Erkalten an der Luft ohne Erwärmung von ſelbſt entzündet, und die Grundlage eini-

ger Arten Phosphorfeuerzeuge ausmacht. In Waſſerſtoffgas gelöſt, bildet er das ſich von ſelbſt entzündende Phosphorwaſſerſtoffgas. Mit vielen Metallen vereinigt ſich der Phosphor zu Phosphormetallen und mit den Alkalien zu Phosphoralkalien.

§. 25.

Prüfungsmethode des Phosphors auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Der Phosphor ſoll im Handel bisweilen mit Schwefel, mit welchem er ſich bey einem gewiſſen Verhältniſſe ſelbſt durch bloſses Drücken vereinigen läſst, verfälſcht vorkommen. Eine ſolche Verfälſchung würde man, wenn ſie bedeutend wäre, ſchon durch eine gröſsere Härte und eine dunklere Farbe des Phosphors erkennen, ſich aber beſtimmter davon überzeugen, wenn man etwas eines ſolchen Phosphors mit 3—4 Mahl ſo viel reiner concentrirter Aetzkalilauge in einem Glaſe ſo lange ſiedend erhitzte, bis aller Phosphor verſchwunden wäre. Hierbey wird ſich der Phosphor zum Theil mit dem Waſſerſtoffe eines Theils Waſſer, welches er in Berührung mit Aetzkali leicht zerlegt, zum Phosphorwaſſerſtoffgas vereinigen, das bey Berührung mit der Luft ſich entzündet; der Schwefel aber bis auf einen geringen Theil, welcher ſich mit dem Phosphorwaſſerſtoffgas verflüchtigt, nebſt 1 Theile des durch den Sauerſtoff des Waſſers zur Phosphorſäure gewordenen Phosphors, wird ſich mit dem Aetzkali verbinden, aus welchem er durch Salzſäure als Schwefelmilch und als Schwefelwaſſerſtoffgas geſchieden werden kann. Auch durch behutſames Sieden eines ſolchen Phosphors mit 12—16 Mahl ſo viel eines Gemiſches aus gleichen Theilen mäſsig concentrirter Salpeterſäure und Salzſäure in einer gläſernen Retorte bis zur Verwandlung in Säure, Vermiſchung des mit 20 Mahl ſo viel deſtillirtem Waſſer verdünnten ſauren Rückſtandes mit etwas ei-

einer Auflösung von salzsaurem Baryt, wobey bey einem Ueberschuss an freyer Säure, wenn lauter reine Phosphorsäure zugegen ist, kein oder doch ein in Salzsäure leicht auflöslicher Niederschlag, bey gegenwärtiger Schwefelsäure aber einer aus in Säuren unauflöslichem schwefelsauren Baryt entsteht, aus dessen Bestandtheilen man durch Berechnung auch die Gröfse der Statt gefundenen Beymischung vom Schwefel beym Phosphor erfahren kann, läfst sich die Prüfung des Phosphors auf Schwefelbeymischung anstellen.

b) Vom Schwefel.

(*Sulphur.*)

§. 26.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Der Schwefel war schon von den ältesten Zeiten her bekannt, weil ihn die Natur an vielen Orten der Erde im freyen, gediegenen Zustande hingelegt hat.

M. s. Plinius Lib. XXXV. Cap. 15., welcher Autor im ersten Jahrhundert nach Christi Geburt lebte.

§. 27.

Gewinnungsart des Schwefels.

Der Schwefel kommt häufig im gediegenen Zustande in der Natur vor, vorzüglich in solchen Gegenden, wo sich feuerspeyende Berge befinden oder befanden, wie in Neapel, Sicilien, Peru, Mexico, Kamtschatka u. s. f., und heifst natürlicher Schwefel, gediegener und Jungfernschwefel. Noch häufiger aber findet er sich mit Metallen verbunden (Schwefelkiese, Schwefelmetalle), aus welchen er durch Erhitzung in Retorten abgeschieden, und wozu vorzüglich der Kupferkies, aus Kupfer und Schwefel, und der Schwefelkies, aus Eisen und Schwefel, ange-

wendet wird. Der Schwefel kann sonach blofs aus Verbindungen, welche die Natur bildete, abgeschieden, aber nicht zusammengesetzt werden, weil er einfach oder bis jetzt noch unzerlegt ist. Jene Abscheidung ist nicht Sache des Apothekers, sondern der Hüttenarbeiter auf eigenen Schwefelhütten. Zu bemerken ist es indessen noch, 1) dafs zur Abscheidung des Schwefels aus den Schwefelmetallen nur die sogenannten Kiese angewendet werden können, mit welchem Namen man die mit Schwefel übersetzten Schwefelmetalle belegt; 2) dafs der Schwefel nie ganz durchs Erhitzen von dem Metalle, womit er verbunden ist, getrennt werden könne, sondern dafs das rückständige Metall mit einem Antheile Schwefel verbunden bleibe, selbst bey der stärksten Erhitzung.

§. 28.

Beschreibung der Eigenschaften des Schwefels.

Der Schwefel ist ein fester, sehr spröder Körper von eigenthümlich gelber Farbe, der im Handel in stangenförmigen Bruchstücken vorkommt, in Octaëdern, Nadeln und Blättern zu krystallisiren fähig ist, und einen muschligen, fett glänzenden Bruch zeigt. Er besitzt einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack, jedoch beide nur in einem geringen Grade, und ersterer ist sogar erst nach einem vorhergegangenen Reiben bemerkbar. Seine Eigenschwere ist 1,990. Er schmilzt bey einer etwas höhern Temperatur, als die des siedenden Wassers ist (fast 90° Reaumur). Der bey mäfsiger Hitze geschmolzene Schwefel ist hellgelb und leicht fliefsend, nimmt aber bey stärkerer Hitze eine braunrothe Farbe und zähere Beschaffenheit an, welche beide Eigenschaften sich jedoch beym Erkalten wieder verlieren. Bey einer solchen Erhitzung und darüber fängt der Schwefel an, sich in Dämpfen zu verflüchtigen, die sich an einem kalten Orte zu lockerem Schwefel (Schwefelblumen) wieder verdichten. Jedoch wird auch

bey ſtarker Erhitzung der Schwefel aus kleinen Retorten im flüſſigen braunrothen Zuſtande übergetrieben, wo er alsdann beym Erkalten in oben beſchriebenen Kryſtallen anſchieſst. Wird der Schwefel beym freyen Zutritt der Luft ſtärker erhitzt, ſo entzündet er ſich und verbrennt, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen, mit blauer Flamme und ſaurem erſtickenden Dunſte, der aus der Verbindung des Schwefels mit Sauerſtoff entſteht, und ſchwefelige Säure iſt. Bey eben dem Grade der Erhitzung in Sauerſtoffgas brennt der Schwefel mehr weiſs, und bildet mit dem Sauerſtoffe Schwefelſäure. Im Waſſer iſt der Schwefel unauflöslich. Von fetten und ätheriſchen Oelen wird er hingegen reichlicher aufgelöſt, womit er die Schwefelbalſame bildet; auch im abſoluten Alkohol und Aether iſt er nicht ganz unauflöslich. Uebrigens vereinigt er ſich mit den Alkalien zu Schwefelalkalien, mit den mehreſten Metallen zu Schwefelmetallen, und mit dem Waſſerſtoffe zu Schwefelwaſſerſtoff.

§. 29.

Prüfungsmethode des Schwefels auf mögliche Verunreinigungen.

Der Schwefel kommt im Handel bisweilen arſenikhaltig vor, in welchem Zuſtande ſich ſeine Farbe ins Hochgelbe ziehen ſoll; jedoch iſt dieſes nur bey einer Beymiſchung von gröſsern Quantitäten der Fall, bey einer geringern Beymiſchung aber nicht. Um ſich im Fall eines Verdachts von einer Arſenikbeymiſchung beym Schwefel beſtimmt zu überzeugen, ſo verfährt man am beſten nach Richter's Vorſchrift folgender Maaſsen: Man vermengt genau 1 Theil (100 Gran) des zu prüfenden Schwefels mit 4 Theilen (400 Gran) völlig reinem Salpeter, verpufft dieſes Gemenge allmählig in einem glühenden porcellanenen oder glaſurirten heſſiſchen Schmelztiegel, löſt den ſalzigen Rückſtand mit 8 Theilen deſtillirtem Waſſer auf, neutraliſirt die Auf-

lösung, wenn sie alkalisch ist, mit ganz reiner Essig- oder Salpetersäure, und giesst nun zu der Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Silber. War der Schwefel arsenikhaltig, und enthielt folglich die Auflösung Arsenikſäure, so wird entweder gleich oder nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag von arsenikſaurem Silber entstehen, aus welchem sich durchs Glühen mit etwas Kohlenpulver in einem Retortchen oder kleinen Medicinglase der Arsenik wird abscheiden, und entweder als arsenige Säure (Arsenikoxyd; weisses Arsenik) oder Arsenikmetall wird darstellen lassen.

Vierte Abtheilung.

Von den oxygenirbaren und oxydirbaren metallischen Stoffen. (Metalle.)

a) Vom Golde. (*Aurum.*)

§. 30.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das Gold ist eins der am längsten bekannten Metalle; schon die Aegypter, Hebräer, Chaldäer, Phönicier und mehrere andere Nationen kannten es.

M. s. unter andern Stellen der Bibel 1tes B. Mose Cap. 11. v. 2. und die Anführungen vieler profanen Schriftsteller der Griechen und Römer.

§. 31.

Von dessen Gewinnung und Darstellung im reinen Zustande.

Das Gold ist ein metallischer Körper, der in der Natur beynahe nur allein im gediegenen Zustande, entweder rein oder mit Silber, Tellur, Kupfer, Platin u. s. f. gemischt vorkommt. Seine Reinigung und Scheidung von den übrigen Metallen ist Gegenstand einer Hüttenarbeit und geschieht durchs Schmelzen mit Schwefelspiefsglanz und durchs Abtreiben. Vom Silber und Kupfer, mit welchen es zum öftersten verbunden vorkommt, läfst es sich auch folgender Maafsen gereinigt darstellen: Man schmelze 1 Theil eines solchen Goldes mit 4 Theilen reinem Silber zusammen, körne das Metallgemisch im geschmolzenen Zustande durchs Schütteln, oder schlage es zu dünnen Blechen, welche man mit 3—4 Mahl so viel, oder allmählig mit so viel

reiner mäfsig ſtarker Salpeterſäure übergieſst, bis zuletzt durch Beyhülfe von etwas Wärme alles, bis auf das in Pulverform zurückbleibende Gold, aufgelöſt iſt. Dieſes waſche man zu verſchiedenen Mahlen mit deſtillirtem Waſſer aus, und trockne es behutſam. Aus den ſilberhaltigen Flüſſigkeiten, die auch das im Golde gegenwärtige Kupfer enthalten, kann das Silber durch eine Auflöſung von Kochſalz zum Hornſilber niedergeſchlagen, ſolches ausgewaſchen, und in glühendes Kali zur Abſcheidung der Salzſäure und Reduction des Silbers getragen werden. Das Kupfer bleibt dabey in der Auflöſung. Sollte man das von Silber und Kupfer gereinigte Gold noch kupferhaltig glauben, ſo kann ſolches in 2 Theilen eines Gemiſches aus reiner Salzſäure und Salpeterſäure (Königsſcheidewaſſer) aufgelöſt, und mit einer concentrirten Auflöſung von reinem grünen Eiſenvitriol vermiſcht werden, wodurch das Gold reguliniſch in Pulverform niedergeſchlagen wird, und das Kupfer aufgelöſt bleibt. Das gereinigte Gold ſelbſt kann mit reinem Waſſer wohl ausgewaſchen und ſchwach geglühet zum beliebigen Gebrauch aufbewahrt werden.

§. 32.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Reinigung des Goldes.

Da das Gold von der Salpeterſäure, ſelbſt der concentrirteſten, nicht aufgelöſt wird, das Silber in der Vereinigung mit Golde aber nur dann, wenn es mit ihm in einem Verhältniſſe wie 4 : 1 gemiſcht iſt; ſo mufs ein ſolches Gold mit 4 Theilen Silber geſchmolzen werden, worauf denn nur allein das Silber mit dem vorhandenen Kupfer von der Salpeterſäure aufgelöſt wird, und das Gold rein und pulverig zurückbleibt. Bey der Auflöſung des Goldes in Königsſcheidewaſſer, und der Niederſchlagung durch grünes ſchwefelſaures Eiſen, bewirkt dieſes durch Anziehung des Sauerſtoffs, wobey

es in rothes schwefelsaures Eisen übergeht, die Desoxydation des Goldes und Niederschlagung desselben im reguliniſchen Zustande. Das in der Auflösung zurückbleibende Kupfer läfst sich durch Berührung mit blankem Eisen aus derselben darstellen. Die Abscheidung des Silbers vom Golde auf die erst besagte Weise, heifst die Scheidung oder Reinigung des Goldes vom Silber durch die Quart.

§. 33.

Beschreibung der Eigenschaften des Goldes.

Das Gold hat eine eigenthümliche gelbe Farbe und zugleich einen ziemlich metallischen Glanz, ferner ein vollkommen dichtes Gefüge, und eine Neigung, sich beym Erkalten nach dem Schmelzen in Octaëdern zu kryſtallisiren. Es ist in dünnen Blättchen unvollkommen durchsichtig und zeigt eine smaragdgrüne Farbe. Die Eigenschwere des gehämmerten ist 19,361 und die des geschmolzenen 19,258. Es hat eine etwas geringere Härte, Elasticität und Stärke des Zusammenhangs als das Silber, und übertrifft alle Metalle an Ductilität; denn es lassen sich Blättchen daraus schlagen, die die Dicke eines $\frac{1}{282000}$ Zolls haben und 1 Gran Gold kann man zu einem 500 Fuſs langen Drathe ausziehn. Es schmilzt bey 32° Wedgewood und hat im Flusse eine Aquamarinfarbe. Es ist im hohen Grade feuerbeständig; nur im Brennpunkte grosser Gläser, und in einem durch Sauerstoffgas verstärkten Feuer, scheint es sich etwas zu verflüchtigen. Auch weifs man seit Kurzem, dafs die durch das Newman'sche Gebläse hervorgebrachte Hitze das Gold verflüchtigen kann. An der Luft ist es vollkommen unveränderlich und noch weniger oxydabel als das Silber. Es wird nur durchs Verbrennen vermittelst des elektrischen Funkens oxydirt, durch bloſses Feuer, selbst das stärkste, aber nicht, in welchem ersten Falle es ein purpurfarbenes Oxyd liefert. Das Wasser wird dadurch nicht zersetzt. Unter

den Säuren wird es nur von der ſalpeterſäuren Salzſäure und von Chlorin (oxygenirte Salzſäure) aufgelöſt. Schwefel und Kohlenſtoff gehen keine Verbindung damit ein, aber mit Phosphor iſt es einer Vereinigung fähig.

§. 34.

Prüfungsmethode des reinen Goldes auf mögliche Verunreinigungen.

Das Gold, welches in der Pharmacie heutiges Tages verwendet wird, wird entweder, jedoch ſelten, als Blattgold zur Vergoldung der Pillen, oder zur Bereitung des Knallgoldes, welches faſt gar nicht mehr als Arzneymittel gebräuchlich iſt, angewendet. Bey der erſten Anwendungsart kommt es allerdings darauf an, daſs das Gold kupferfrey ſey. Eine röthliche Farbe des Blattgoldes kann einen gegründeten Verdacht auf Beymiſchung von Kupfer erregen. Die Prüfungsmethode, wodurch ein ſolcher Verdacht näher beſtimmt werden kann, möchte wohl folgender Maaſsen am zweckmäſsigſten anzuſtellen ſeyn: Man löſe 1 Theil des zu prüfenden Goldes in 2 Theilen einer Miſchung aus gleichen Theilen mäſsig concentrirter Salzſäure und Salpeterſäure (Goldſcheidewaſſer) auf, verdünne die Auflöſung mit 4 Mahl ſo viel deſtillirtem Waſſer, und ſchlage das Gold durch kupferfreyes, grünes, ſchwefelſaures Eiſenoxyd (Eiſenvitriol) daraus nieder. Die über dem Golde ſtehende Flüſſigkeit verdunſte man bis zur Trockne, gebe einige Tropfen Schwefelſäure hinzu, löſe das Ganze in 4 Theilen deſtillirten Waſſers auf und ſtelle eine blanke Eiſenſtange hinein. In kurzer Zeit wird ſolche bey der Gegenwart des Kupfers mit einer Kupferrinde überzogen werden, im Gegentheil aber die Abweſenheit des Kupfers anzeigen. Auch läſst ſich die Gegenwart des Kupfers im Golde dadurch darthun, daſs man zu einer Auflöſung des Goldes in Goldſcheidewaſſer Aetzammonium überſchüſſig zuſetzt, worauf ſich

über dem Goldniederschlage die Flüssigkeit, wenn Kupfer zugegen war, blau gefärbt zeigen wird. Jedoch ist zu bemerken, dafs bey Anwendung des letzten Prüfungsmittels gar leicht Knallgold entstehen kann; welches dem Unwissenden bey seiner Abscheidung von der Flüssigkeit und Trocknem gar leicht den empfindlichsten Nachtheil durchs Verknallen verursachen kann.

b) Vom Silber.

(*Argentum.*)

§. 35.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das Silber scheint eben so lange als das Gold bekannt und von den Menschen auf mannigfaltige Weise benutzt worden zu seyn.

M. s. hierüber das oben (§. 30.) beym Golde angeführte Citat aus der Bibel.

§. 36.

Von dessen Gewinnung und bestem Verfahren, solches völlig rein darzustellen.

Die Natur liefert das Silber, diesen gleichfalls einfachen metallischen Stoff, am häufigsten gediegen, und auch mit Schwefel vererzt (Glaserz); mit Queckfilber, Gold, Antimonium aber legirt, und mit Salzsäure zum Hornsilber verbunden, kommt es seltener vor. Seine Scheidung von andern Metallen und Beymischungen, wie auch seine Darstellung in ganz reinem Zustande, ist zwar ein Gegenstand der Metallurgie; jedoch nicht selten ist es auch eine Aufgabe der pharmaceutischen Chemie, aus mit Kupfer legirtem Silber ein völlig reines und feines Silber darzustellen. In dieser Absicht wird am besten folgender Maafsen verfahren: Man übergiefse das zerstückte kupferhaltige Silber in einem

Kolben mit, dem Gewichte nach, 4 Mahl so viel reiner Salpetersäure von 1,200 bis 1,250 Eigenschwere, lasse beides mit einander bis zur völligen Auflösung in Berührung, und befördere dieselbe, wenn die Wirkung der Säure nicht lebhaft genug mehr ist, durchs Erwärmen des Kolbens im Sandbade. Erfolgt dadurch keine völlige Auflösung des Silbers, oder ist die Wirkung nicht mehr lebhaft genug, so giesse man das Flüssige ab, und nach Verhältnifs der Menge des ganzen Rückstandes gebe man aufs neue eine verhältnifsmäfsige Menge Salpetersäure auf 1 oder 2 Mahl darauf, und erwärme unter den angeführten Umständen das Gemisch. Hat man keine ganz von Salzsäure und Schwefelsäure befreyete Salpetersäure, so kann man auch eine solche unreine anwenden; jedoch mufs man dabey auf den entstehenden Niederschlag von salzsaurem Silberoxyd (Hornsilber) Rücksicht nehmen, und solchen nicht etwa als etwas Unreines wegwerfen, sondern auf die weiter unten anzuführende Art zur Silberabscheidung benutzen. Die erhaltenen Auflösungen des Silbers verdünne man nun mit 6 bis 8 Mahl so viel destillirtem Wasser in einem geräumigen Zuckerglase oder Kolben und dergleichen, und setze nun allmählig eine filtrirte Auflösung des Kochsalzes (salzsaures Natron) in 3 bis 4 Theilen Wasser so lange hinzu, bis kein weifser Niederschlag mehr dadurch entsteht. Von diesem sondere man nach ruhigem Absetzen die überstehende grün gefärbte Flüssigkeit, wasche ihn noch 2 bis 3 Mahl mit grofsen Portionen (16 bis 20 Mahl so viel) Wasser aus, sammle ihn auf ein Filter und trockne ihn sehr scharf. Ist dieses erfolgt, so zerlege man ihn nach Bucholz Methode, indem man ihn allmählig in einen Tiegel, in welchem sich so viel gereinigtes Potaschenkali (*Sal tartari*) im glühenden Flufs befindet, als der Niederschlag völlig trocken wiegt, so einträgt, dafs jede Portion des Niederschlags in die Mitte der fliefsenden Masse geworfen wird. Ist die Hineintragung vollendet, so verstärke

man das Feuer so, dafs die abgeschiedenen Silberkörner zusammenfliefsen und sich in eine Masse vereinigen können; worauf man alsdann durch mechanische Mittel und mehrmahliges Abwaschen das Silber von jeder anhängenden Salzigkeit befreyen kann. Die ersten concentrirten Flüssigkeiten, aus welchen durch Kochsalz das Silber abgeschieden worden ist, können am besten auf Kupfervitriol und Salpetersäure benutzt werden, wenn man sie mit einer gehörigen Portion gereinigten, mit Wasser verdünnten Rückstande von der Liquor- oder Aetherbereitung in einem geräumigen Glaskolben oder einer Retorte vermischt, die Säure abdestillirt, die zu einer neuen Auflösung von kupferhaltigem Silber benutzt werden kann, und den Rückstand in genugsamem Wasser auflöst und ihn zum Kupfervitriol krystallisiren läfst.

§. 37.

Noch ein anderes vortheilhaftes Verfahren, Silber vom Kupfer zu reinigen.

Auf die im vorigen Paragraph angeführte Verfahrungsart läfst sich zwar das reinste Silber darstellen, jedoch ist solche wegen der grofsen Menge dazu nöthiger Salpetersäure etwas kostbar. Bucholz hat daher ein anderes Verfahren angegeben, sich auf eine wohlfeilere Art ein von Kupfer gröfstentheils gereinigtes Silber, das zu verschiedenen chemischen Zwecken sehr tauglich ist, zu verschaffen.

M. s. dessen Almanach 1810. S. 103 u. f.

Diesem zu Folge wird folgender Maafsen verfahren: Man wiege die zur Abscheidung des Silbers vom Kupfer bestimmte Silbermasse (verrufene kupferhaltige Silbermünzen), zerstücke sie, zur schnellern Auflösung und möglichsten Ersparung an Säure, durchs Zerschneiden, Zerraspeln, Feilen oder Körnen so fein als möglich, gebe sie hierauf in einen möglichst von Eisenflecken freyen, dichten, wenn es seyn kann, glasurirten hessischen

Schmelztiegel, deſſen innerer Raum ſo groſs iſt, daſs er nur zu einem Viertel oder zur Hälfte von den darin zu bearbeitenden Stoffen angefüllt wird. Auf die fein zerſtückte Metallmaſſe ſchüttet man nun anfänglich 4 Theile, durch Verdünnung mit der Hälfte Waſſer und durchs Filtriren durchs Glas, gereinigten Liquor-Rückſtand; oder findet man das Reinigen zu beſchwerlich und achtet man etwas Liquor-Rückſtand nicht, der durch die Einwirkung der damit vermengten kohligen Theilchen auf die Schwefelſäure, in der Hitze in ſchwefelige Säure verwandelt, und folglich zur Wirkung auf die Metallmaſſe unbrauchbar wird: ſo wende man dazu nur den etwas verdünnten und zum gröbſten durch ruhiges Abſetzen und Coliren durch Hede von den kohligen Theilen befreyeten Rückſtand des Liquors an. Jetzt umlege man den Tiegel mit wenigen Kohlen, jedoch ſo, daſs ſie hinreichend zur Herbeyführung und Unterhaltung des Siedens der ganzen Maſſe ſind, wodurch anfangs bloſs die noch beym Liquor-Rückſtande befindlichen flüchtigen Stoffe, als der Weingeiſt, Aether, Weinöl und ein Theil Waſſer ſich verflüchtigen werden, bis das Waſſer mit der Schwefelſäure des Liquor-Rückſtandes in ein zur Auflöſung der Metallmaſſe ſchickliches Verhältniſs getreten iſt. Bey dieſem Zeitpunkt findet ein ſtärkeres Aufſchäumen der Maſſe Statt, das eben durch die Entwickelung der ſchwefligen Säure bewirkt wird, und den Gebrauch eines geräumigen Gefäſses zur Behandlung der angeführten Stoffe nöthig macht; zugleich aber erfolgt auch die Auflöſung des Kupfers und Silbers. Hört die Entwickelung der ſchwefeligen Säure auf, ſo ſetzt man allmählig und behutſam wieder etwas Waſſer zu, bis ſich die kaum angeführten Erſcheinungen des Aufſchäumens, als Zeichen der erfolgenden Auflöſung bey fortdauernder Erhitzung, wieder bemerken laſſen. Dieſes wiederholt man ſo oft, als noch dieſelben Umſtände eintreten. Iſt bey verwendeter Säure noch nicht ſämmtliche Metallmaſſe in ſchwefelſaures

Kupfer und Silber verwandelt worden, so setze man aufs neue 2 Theile des verdünnten Liquor-Rückstandes auf 1 Theil des in Arbeit genommenen Kupfersilbers hinzu, und verfahre wie vorher, bis die Auflösung der Metallmasse vollendet ist. Zur Auflösung eines Theils Kupfersilber aus 3 Theilen Kupfer und 1 Theile Silber habe ich 4 bis $4\frac{1}{2}$ Theile unverdünnten Liquor-Rückstand nöthig gehabt. Zur Zersetzung des entstandenen Gemenges aus schwefelsaurem Kupfer und Silber und zur Scheidung des Silbers und Kupfervitriols daraus, bringe man nun eine hinreichende Menge Wasser (auf 1 Theil des aufgelösten Metalls, etwa 12 Theile) in einem starken kupfernen Kessel zum Sieden, und stelle oder lege den Tiegel nebst Inhalt hinein, halte mit dem Sieden so lange an, bis alle Salzmasse aufgelöst und das Silber durch Zerlegung vermittelst der Kupferwände des Kessels aus dem schwefelsauren Silber sämmtlich abgeschieden worden ist. Dieses ist der Fall, wenn man etwas der filtrirten blauen Flüssigkeit mit etwas Salzsäure vermischt, und sich keine käseartige Flocken von salzsaurem Silber ausscheiden. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so sondere man das abgeschiedene Silber durchs Filtriren und Auslaugen vom schwefelsauren Kupfer, durchs Reiben und Abschwemmen aber von den kohligen Theilen des Liquor-Rückstandes, worauf man nun das getrocknete Silber entweder durchs Schmelzen mit etwas Salpeter, oder durch bloßes Ausglühen von dem noch anhängenden kohligen Stoffe befreyt. Die vom Silber abgeschiedenen, das schwefelsaure Kupfer enthaltenden, Flüssigkeiten aber können nun durch wiederholtes Verdunsten und Abkühlen zur Abscheidung des schwefelsauren Kupfers behandelt werden. Da man zu dieser Abscheidung des Silbers keine Schwefelsäure kauft, sondern den wohlfeilen Liquor-Rückstand benutzt, dabey noch schwefelsaures Kupfer (Kupfervitriol) erhält; so ist diese zuletzt angeführte Darstellungsart gewiss sehr vortheilhaft; nur dass das dadurch

gewonnene Silber noch einen geringen Kupfergehalt enthält.

§. 38.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey den vorſtehenden zwey Darſtellungsmethoden eines reinen Silbers.

Bey der zuerſt angeführten Darſtellungsmethode eines reinen Silbers iſt der Vorgang folgender: In der durch die Salpeterſäure bewirkten Auflöſung der beiden Metalle, des Kupfers und Silbers, erfolgt durch den Zuſatz von ſalzſaurem Natron (Kochſalz) eine Austauſchung der Beſtandtheile, die durch die Salzſäure und das Silber, welche ſich mit einander zu dem ſchwer auflöslichen ſalzſauren Silberoxyd vereinigen, eingeleitet wird, und worauf ſich als Folge das Natron des ſalzſauren Natrons mit der Salpeterſäure des ſalpeterſauren Silbers zum ſalpeterſauren Natron vereinigt, welches Salz, nebſt dem ſalpeter- und ſalzſauren Kupfer, aufgelöſt bleibt. Durchs Abwaſchen und Filtriren läſst ſich daher bequem das ſchwer auflösliche ſalzſaure Silberoxyd von den andern auflöslichen Salzen trennen. Beym Eintragen deſſelben in die glühend gefloſſene Kalimaſſe wird durch das Kali die Salzſäure angezogen, wodurch ſalzſaures Kali entſteht; gleichzeitig wird durch Hülfe der Glühhitze der Sauerſtoff des Silberoxyds abgeſchieden und in Gas verwandelt, welches entweicht, und das wiederhergeſtellte reguliniſche Silber ſenkt ſich wegen ſeiner Schwere am Boden des Tiegels in der flüſſigen Salzmaſſe nieder, wo ſich alsdann die kleinern Maſſen zu einer gröſsern vereinigen. Die völlige Austrocknung des ſalzſauren Silberoxyds vor dem Eintragen in das glühend flüſſige Kali iſt deshalb nöthig, weil ohne dieſe Vorſicht gar leicht, durch die ſich beym Eintauchen des feuchten ſalzſauren Silberoxyds in die glühende Maſſe bildenden Waſſerdämpfe, daſſelbe zum gröſsten Nachtheil des Arbeiters umhergeſchleudert werden könnte. Betreffend die Benutzung der kupferhaltigen Flüſſigkeiten, aus welchen das ſalzſaure Silber-

oxyd geſchieden worden, auf Kupfervitriol und Salpeterſäure, durch Zerlegung mit Liquor-Rückſtande, ſo wird ſolche durch folgende Grundſätze erklärt: Der Liquor-Rückſtand enthält bekanntlich eine grofse Menge unveränderter Schwefelſäure, auſser den oben angeführten Stoffen; dieſe kann als nichts koſtend angeſehen und daher mit grofsem Vortheil zu Trennung der Salpeterſäure und Bildung von Kupfervitriol benutzt werden. Jene erfolgt durch die gröſsere Verwandtſchaft der Schwefelſäure des Liquor-Rückſtandes zu dem Kupferoxyde und dem Natron des in der Flüſſigkeit befindlichen ſalpeterſauren Kupfers und ſalpeterſauren Natrons, und durch die vermittelſt der Hitze bewirkte gröſsere Flüchtigkeit oder durch die Deſtillationsfähigkeit der Salpeterſäure, wobey ſich ſchwefelſaures Kupfer und ſchwefelſaures Natron bilden, die wegen ihrer verſchiedenen Auflöslichkeit leicht von einander durchs Kryſtalliſiren getrennt werden können. Eine ſtarke Verdünnung des Liquor-Rückſtandes iſt bey dem beſchriebenen Verfahren deshalb nothwendig, weil ſonſt leicht, durch die ſich im zu concentrirten Zuſtande entwickelnde Salpeterſäure, eine Entzündung der bisweilen noch beym Liquor- oder Aether-Rückſtande befindlichen flüchtigen Stoffe, Aether, Weinöl und dergleichen erfolgen könnte, wie Bucholz einen ſolchen Fall noch vor einiger Zeit erfahren hat.

Was die Erklärung des Vorgangs bey der zweyten Darſtellungsmethode eines reinen Silbers betrifft, ſo iſt ſolche, wie folgt: Nach Bucholz Erfahrungen erfolgt durch eine mäſsig verdünnte Schwefelſäure, aus 1 Theil einer concentrirten von 1,896 Eigenſchwere und $\frac{1}{2}$ Theil Waſſer, eine lebhafte mit Entwickelung von ſchwefeliger Säure begleitete Auflöſung des Kupfers, ſo daſs 1 Theil (1,000) Kupfer durch Anwendung von $3\frac{1}{2}$ Theilen (3,600) Säure aufgelöſt wird, und 1 Theil Silber wird durch noch nicht völlig ſo viel, als es ſelbſt beträgt, concentrirte Schwefelſäure ohne Verdünnung

mit Wasser durch Beyhülfe der Hitze aufgelöst; beides folglich dadurch in schwefelsaures Kupfer und Silber verwandelt. Da nun hingegen eine ganz concentrirte oder eine zu verdünnte Schwefelsäure gar nicht auf das Kupfer wirkt, so wird also offenbar unter Vermittelung einer angemessenen Portion Wasser und Wärme durch das Kupfer ein Antheil Schwefelsäure unvollkommen seines Sauerstoffs beraubt und in schwefelige Säure (unvollkommene Schwefelsäure) verwandelt, wobey das Kupfer in Kupferoxyd übergeht, das von einer andern Portion unveränderter Schwefelsäure aufgelöst und in schwefelsaures Kupfer verwandelt wird, welches derselbe Fall mit dem Silber, nur ohne Beyhülfe des Wassers, ist. Derselbe Erfolg findet nun auch Statt bey Behandlung des kupferhaltigen Silbers mit verdünntem Liquor-Rückstande: es zeigt sich Entwickelung von schwefeliger Säure und Auflösung der genannten Metalle, sobald der erforderliche Grad der Erhitzung vorhanden und die Säure durchs Verdunsten während des Siedens auf den gehörigen Grad der Verdünnung gekommen, und so lange, als jene angemessene Temperatur und die angemessene Portion Wasser zugegen ist. Deshalb muss das Wasser, wenn es verdunstet und die Metallmasse noch nicht aufgelöst worden ist, wieder ersetzt, und, wenn Säure fehlen sollte, auch diese wiederum hinzugefügt werden. Die Zersetzung des in Schwefelsäure aufgelöseten Kupfersilbers in schwefelsaures Kupfer und reines Silber erfolgt durch die Einwirkung des Kupfers des Kessels, worin die Auflösung behandelt wird, auf das Silberoxyd, dessen Sauerstoff es anzieht, wodurch das reguliniſche Silber mit einem geringen Kupfergehalte ausgeschieden und das neu entstandene Kupferoxyd dagegen in der Schwefelsäure aufgelöst und in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt wird, welches mit dem in der Auflösung befindlichen, durchs Filtriren, Verdunsten und Kryſtallisiren in reinen, diesem Salze eigenthümlichen, Kryſtallen dargestellt wird.

§. 39.

§. 39.

Beschreibung der Eigenschaften des Silbers.

Das Silber besitzt eine eigene, sehr hellweisse Farbe, und einen sehr starken Metallglanz. Es hat ein dichtes Gefüge, kryställisirt beym langsamen Erkalten nach dem Schmelzen in Octaëdern; auch findet man häufig farrenkrautartige oder federartige Figuren nach dem Erkalten auf seiner Oberfläche. Die Eigenschwere des geflossenen ist 10,478 und des gehämmerten 10,609. Seine Elasticität, Härte und Zusammenhang sind bedeutend. Es übertrifft, ausser dem ductileren Golde, alle Metalle an Ductilität; denn es läfst sich zu Blättchen von $\frac{1}{100000}$ Zoll Dicke schlagen, und 1 Gran davon läfst sich zu einem 400 Fufs langen Drathe ziehn. Es verbreitet einen sehr hellen Klang. Es schmilzt bey 27° Wedgewood oder 1000° Fahrenheit; aber nur durch die gröfste Hitze starker Brenngläser und vor dem Newman'schen Gebläse zeigt es sich flüchtig, wobey seine Dämpfe sich an kühlen Orten leicht wieder niederschlagen. Durch das gewöhnliche Feuer wird das Silber beym Zutritt der Luft nicht oxydirt oder verkalkt, wohl aber, wenn es in Blatt- oder Drathform einem wirksamen elektrischen Funken ausgesetzt wird, wobey es mit grünlich weisser Flamme brennt, und ein schmutzig olivengrünes Oxyd liefert, welches ein vollkommenes Oxyd des Silbers ist. Ausser diesem verbindet es sich noch mit dem Sauerstoff im unvollkommenen Zustande, wobey es bräunlich aussieht. Mit Schwefelwasserstoff und Schwefel geht es Verbindungen ein. Eine solche Verbindung des Silbers mit Schwefel liefert uns die Natur im Glaserze. Auch der Phosphor und die mehresten Metalle verbinden sich mit ihm. Die Salpetersäure, salpetersaure Salzsäure und Chlorin (oxygenirte Salzsäure) greifen das Silber lebhaft an, auch die Schwefelsäure in der Hitze, so wie im letztern Falle die sehr concentrirte Salzsäure, jedoch letztere sehr schwach,

und bilden damit eigene ungefärbte Salze. Alkalien wirken so wenig darauf, wie auf das Gold. Auch das Wasser wird durch glühendes Silber nicht zerlegt.

§. 40.

Prüfung des Silbers auf mögliche Verunreinigungen.

Silber, welches man entweder als Blattsilber zur Versilberung der Pillen, oder sonst zu Arbeiten, zu welchen man ein reines Silber nöthig hat, anwenden will, und das man wegen seiner vom reinen Silber verschiedenen Farbe, Glanz, Härte und Klang für mit andern Metallen, als Kupfer, Zinn, Bley und Arsenik, verfälscht hält, läst sich wohl am besten folgender Maasen auf dergleichen Beymischungen prüfen: Man behandle 1 Theil davon mit 4 Theilen, oder so viel als nöthig ist, mäsig concentrirter reiner Salpetersäure von 1,250 Eigenschwere in einem Kölbchen oder Mixturglase bis zur völligen Auflösung, oder, findet solche nicht Statt, bis zur vollkommenen Auffchliesung der Metallmasse. Findet erstere vollkommen Statt, ist die Auflösung wasserhell, zeigt sich durch eine Auflösung von schwefelsaurem Silber kein Niederschlag und mit in Ueberschus zugesetztem Ammonium nach dem Filtriren keine bläuliche Farbe; so kann man das Silber als rein von Kupfer, Bley, Zinn und Arsenik ansehen. Ist gegentheils die Auflösung bläulich grün, mit Ammonium blau geworden und läst sich durch blankes Eisen Kupfer absondern, so enthält sie Kupfer; entsteht durch schwefelsaures Silber ein weisser Niederschlag, so ist Bley dabey zu vermuthen; bleibt ein weisser pulveriger Rückstand beym Auflösen und entwickelt solcher beym Glühen in einem Schmelztiegelchen mit und ohne Kohlen keine knoblauchartig riechende Dämpfe, so ist Zinn ohne Arsenik beym Silber zugegen; so wie bey stattfindender Entwickelung solcher Dämpfe mit völliger Verflüchtigung Arsenik ohne Zinn, und ohne völlige Verflüchtigung Arsenik mit Zinn, dem Silber beygemischt war.

c) Vom Queckſilber.

(Hydrargyrum. Mercurius.)

§. 41.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Queckſilber iſt unter dem Namen *Mercurius* ſchon ſeit vielen Jahrhunderten bekannt, und ſehr wahrſcheinlich iſt es, daſs ſich deſſen ſchon die Alten (Griechen und Römer) zum Vergolden und zur Abſcheidung des Goldes von andern Metallen durch Amalgamation bedienten; jedoch laſſen ſich hierüber keine ganz beſtimmten Citate anführen. Inzwiſchen iſt ſo viel gewiſs, daſs ſchon Philippus Komikus, ein Schriftſteller, der zu Anfange der griechiſchen Monarchie lebte, und Ariſtoteles des Queckſilbers beſtimmt gedenken. Beide führen nämlich an, Dädalus, der mehrere Jahrhunderte früher lebte, habe ſchon das Queckſilber, das er von den Prieſtern zu Memphis in Aegypten erhalten habe, zur Belebung einer hölzernen Statue benutzt. Späterhin kannte auch Dioſcorides die Darſtellung des Queckſilbers, das er unter dem Namen Waſſerſilber (ὑδραργυρον) anführt, aus dem Zinnober. Auch Plinius und Vitruv, römiſche Schriftſteller des goldenen Zeitalters, beſchrieben deſſen Gewinnung aus dem Zinnober, obſchon noch unvollkommen, und kannten ſeine Anwendung zum Vergolden.

M. ſ. Ariſtoteles *de anima* Lib. I., f. deſſen *Meteorologia* LIV. 8. Dioſcorides *de materia medica* L. V. cap. 64. pag. 669. Plin. *hiſt. nat.* L. XXXIII. C. 41. Tom. III. p. 184. Vitruv. *de Architectura* Lib. VII.

§. 42.

Von deſſen Gewinnung und Darſtellung im reinen Zuſtande.

Die Natur hat den metalliſchen Stoff, das Queckſilber, in mannigfaltigen Formen und Miſchungen hervorgehen laſſen; es wird im gediegenen Zuſtande, mit

Silber amalgamirt als Silberamalgam, mit Schwefel verbunden, als Zinnober und Queckſilberlebererz und mit Salzſäure vereinigt, als Queckſilberhornerz gefunden. Die Trennung von dieſen Beymiſchungen iſt Gegenſtand eigener metallurgiſcher Arbeiten; jedoch dem ausgeſchiedenen Queckſilber den höchſten Grad der Reinheit zu geben, das iſt Sache der Chemiker und Pharmaceuten. Um dieſen Zweck zu erreichen, verfahre man wie folgt: In eine ½ bis 1 Pfund Waſſer zu halten fähige Retorte von gutem ſtarken, nicht knöterigen Glaſe gebe man ſo viel zu reinigendes Queckſilber, daſs ſolche bis auf ein Paar Finger breit vom Retortenhalſe davon angefüllt wird, lege ſie ins Sandbad und zwar ſo, daſs ohngefähr nur ½ Finger breit feiner Sand am Boden der Sandkapelle übrig bleibt und ſie bis an den Retortenhals im Sande, und letzterer, zum leichtern Abfliefsen des ſich dort anſammelnden Queckſilbers in die Vorlage, möglichſt nach vorn geneigt liegt. Jetzt lege man eine mit Waſſer halb angefüllte Vorlage vor, ſtelle ſie ſo, daſs die Mündung des Retortenhalſes beynahe über der Waſſerfläche befindlich iſt, und umwickle die Fugen mit etwas Papier zur Abhaltung von Staub und Schmutz. Hierauf nun gebe man endlich allmählig zu verſtärkendes Feuer, bis das Queckſilber überzugehen anfängt, bey welchem Grade es nicht nur unterhalten, ſondern auch noch ſo lange etwas verſtärkt werden muſs, bis alles Queckſilber übergegangen iſt, welches alsdann auf eine ſchickliche Weiſe ausgegoſſen und vom Waſſer befreyt werden kann. Auf dieſe Art kann man in einem Tage 10 bis 12 Pfund Queckſilber übertreiben. Gröſsere Portionen auf einmahl in einer Glasretorte zu bearbeiten, dürfte wegen der Schwere des Queckſilbers, durch welche gar leicht beym Sieden deſſelben eine Zertrümmerung der Retorte erfolgen könnte, nicht rathſam ſeyn. In der Retorte werden Schmutz und mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen zurückbleiben.

§. 43.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Reinigung des Queckſilbers.

Kaum dürfte es nöthig ſeyn, über die Deſtillation des Queckſilbers eine Erklärung zu geben, da die Erſcheinungen dabey ſo unverwickelt ſind. Das Queckſilber wird durch die Hülfe der Wärme in Dämpfe verwandelt, in den Retortenhals oder auf die Oberfläche des vorgeſchlagenen Waſſers getrieben, und daſelbſt wieder verdichtet, worauf die entſtandenen Kügelchen des Queckſilbers in das Waſſer untertauchen, und ſich wieder zu einer gröſsern Maſſe vereinigen.

§. 44.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Queckſilbers.

Das Queckſilber iſt tropfbar-flüſſig und beſitzt eine ſilberweiſse Farbe und einen vorzüglichen metalliſchen Glanz. Es iſt auſserordentlich theilbar und läſst ſich deshalb durch die Poren von dichtem Leder, Holz und dergleichen drücken. Es benetzt die Finger nicht; iſt ohne Geruch und Geſchmack. Es gefriert bey $30\frac{1}{2}$ Grad Reaumur unter dem Gefrierpunkte, und kryſtalliſirt dabey, wie faſt alle Metalle, in Octaëdern, auch in Nadeln. Gefroren iſt es dehnbar, biegſam und läſst ſich ſchneiden und hämmern. Bey 655° Fahrenheit kommt es zum Sieden. Die Eigenſchwere des flüſſigen bey 47° Fahrenheit über dem Gefrierpunkte iſt 13,54, und des feſten bey 40° Fahrenheit unter dem Gefrierpunkte 15,61. Beym ruhigen Stehen an der Luft wird es nicht oxydirt oder roſtig, aber durch anhaltendes Schütteln in einem Gefäſse mit atmoſphäriſcher Luft oder Sauerſtoffgaſe verwandelt es ſich in ein dunkelgraues Pulver (*Aethiops Mercurii per ſe*); durch mäſsiges Erhitzen bis ans dunkle Rothglühen dieſes Oxyds entſteht rothes Queckſilberoxyd, welches auch entſteht, wenn das Queckſilber auf gleiche Weiſe behutſam und anhal-

tend erhitzt wird. Das Queckſilber ſcheint ſich überhaupt mit Sauerſtoff in drey verſchiedenen Verhältniſſen zu ſchwarzem, gelbem und rothem Oxyde zu vereinigen. Das Waſſer wird vom Queckſilber nicht zerlegt. Salpeterſäure und Chlorin (oxydirte Salzſäure) löſen das Queckſilber leicht auf; weniger leicht, und nur unter Beyhülfe der Hitze, geſchieht es von der Schwefelſäure, von der Salzſäure aber gar nicht. Schwefel und Schwefelwaſſerſtoff vereinigen ſich mit dem Queckſilber zu eigenen, noch zu beſchreibenden, Verbindungen. Mit den Metallen vereinigt es ſich mehr oder weniger leicht zu eigenen Verbindungen, die unter dem Namen Amalgame bekannt ſind.

§. 45.

Prüfungsmethode des Queckſilbers auf mögliche Verunreinigungen.

Um das im Handel vorkommende Queckſilber auf mögliche Verunreinigungen, auf Bley, Zinn und dergleichen zu prüfen, ſo darf man nur eine geringe Portion davon deſtilliren, oder, hält man dieſes für zu umſtändlich, in einem heſſiſchen Schmelztiegel unter der Eſſe, oder in freyer Luft, wo kein Menſch hinkommt, der durch die Queckſilberdämpfe Schaden nehmen könnte, verrauchen laſſen. Bleibt kein Rückſtand, ſo muſs das Queckſilber als rein angeſehen werden; gegentheils aber wird ſich aus einem Rückſtande auf die Verunreinigung des Queckſilbers und aus der Beſchaffenheit des Rückſtandes auf den Stoff, womit es verunreinigt iſt, ſchlieſsen laſſen.

d). Vom Kupfer.

(*Cuprum. Venus.*)

§. 46.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Nächſt dem Golde und Silber ſcheint das Kupfer dasjenige Metall geweſen zu ſeyn, welches die Menſchen am früheſten kannten; denn ehe man die Kunſt verſtand, Eiſen zu bearbeiten, wurde das Kupfer zur Darſtellung des Hausgeräths und der Waffen gebraucht. Daſs es die Aegypter, Hebräer und wahrſcheinlich auch die Griechen zu Moſes Zeiten ſchon gekannt und es wahrſcheinlich mit Zinn vermiſcht als Erz angewendet haben, iſt wohl keinem Zweifel unterworfen.

M. ſ. unter andern Stellen der Bibel das 2te Buch Moſe Cap. 27. V. 2 u. f., und mehrere Stellen der Homeriſchen Schriften, als *Iliados* XVIII. 474. 565. 592. 613. XXI. 592.

§. 47.

Von deſſen Gewinnung und Darſtellung im reinen Zuſtande.

Das Kupfer wird häufig gediegen in der Natur gefunden, noch häufiger mit andern Stoffen vereinigt; ſo mit Sauerſtoff als Rothkupfererz, mit Schwefel, Arſenik, Eiſen, Spieſsglanz und andern Stoffen vererzt, als Kupferkies, Kupferglaserz, Fahlerz und Graugültigerz, und mit Säuren als Malachit, Kupferlaſur, Olivenerz, Kupfervitriol u. ſ. f. Es gereinigt aus dieſen Erzen und Verbindungen darzuſtellen, iſt Gegenſtand verſchiedener Hüttenarbeiten. Höchſt ſelten möchte wohl der Fall eintreten, daſs es mit andern Stoffen verunreinigt vorkäme, und wohl nie, daſs der Pharmaceut und Chemiker nöthig hätten, es zu ihren Zwecken einer nochmahligen Reinigung zu unterwerfen. Bey einem ſolchen Falle müſste es freylich in Schwefelſäure, auf die oben beym Silber angeführte Art, aufgelöſt und durch Eiſen niedergeſchlagen

werden; worauf es wohl am zweckmäſsigſten ſeyn würde, den Niederſchlag mit mäſsig concentrirter Salzſäure zur Scheidung des etwa dabey befindlichen Eiſenoxyds zu ſchütteln, endlich mit Waſſer abzuwaſchen und alsdann zu trocknen.

§. 48.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darſtellung eines reinen Kupfers.

Der Vorgang bey der Auflöſung des Kupfers in Schwefelſäure iſt ſchon oben §. 38. erklärt worden; was aber die Niederſchlagung des Kupfers aus der Schwefelſaure durch Eiſen betrifft, ſo beruht ſie eines Theils auf der ſtärkern Anziehung des Sauerſtoffs im Kupferoxyde durch das Eiſen, wodurch das Kupfer reguliniſch dargeſtellt wird; andern Theils auf der Unauflöslichkeit des Kupfers in der Flüſſigkeit, von welcher es umgeben iſt. Das oxydirte Eiſen wird nun gleichzeitig mit der Ausſcheidung des Kupfers von der Schwefelſäure zu ſchwefelſaurem Eiſen aufgelöſt, und ein etwa ſich als vollkommenes Oxyd mit dem Kupfer fällender Antheil davon wird durchs Schütteln mit mäſsig concentrirter Salzſäure, die das Kupfer nur ſehr ſchwach angreift, wieder aufgelöſt.

§. 49.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Kupfers.

Das Kupfer beſitzt eine eigenthümliche braunröthliche Farbe und einen ſtarken metalliſchen Glanz. Es hat ein dichtes Gefüge, einen hakigen Bruch und kryſtalliſirt, wie faſt alle Metalle, in Octaëdern. Sein Geſchmack iſt zuſammenziehend und Ekel machend, und durch ſtarkes Reiben wird ein eigener widerlicher Geruch erregt. Die Eigenſchwere des geſchmolzenen ſoll 8,667 und nach dem Hämmern 8,900 ſeyn. Es iſt ziemlich hart, ſehr elaſtiſch, im hohen Grade dehnbar

und besitzt einen starken Zusammenhang. Es ist das klingendste Metall. Es schmilzt bey 27° Wedgewood oder 1450° Fahrenheit; bey einer stärkern Hitze läfst es sich in sichtbare Dämpfe verflüchtigen. Es ist nicht luftbeständig, sondern verliert sehr bald, besonders im feuchten Zustande, seinen Glanz und Farbe, und vertauscht sie mit einem schwachen Ueberzug eines schmutzig dunkelbraunen Oxyds, aus welchem es in einen grünen Zustand übergeht. Beym Rothglühen unter freyem Zutritt der Luft verwandelt es sich sehr bald in ein braunes Oxyd (Kupferhammerschlag, schwarzes Kupferoxyd). In Blattform oder Drathform durch einen kräftigen elektrischen Funken erhitzt, verbrennt es mit einer sehr hellen grünlich weifsen Flamme und unter Entwickelung von sichtbaren Dünsten, die sich zu einem pulverigen braunschwarzen Oxyde verdichten; dasselbe erfolgt beym Schmelzen des Kupfers in hoher Weifsglühhitze. Das glühende Kupfer ist nicht fähig, das Wasser zu zerlegen, jedoch befördert das Wasser die Oxydation des Kupfers an der Luft. Es ist fast in allen Säuren mehr oder weniger auflöslich; am reichlichsten in der Salpetersäure, auch in der Schwefelsäure, vorzüglich bey einer Verdünnung mit der Hälfte Wasser und Anwendung von Wärme. Es verbindet sich mit dem Sauerstoff zu zwey verschiedenen Oxyden: zu einem unvollkommenen, dem rothen Kupferoxyde; und einem vollkommenen, dem schwarzen Kupferoxyde. Mit Sauerstoff und Wasser vereinigt es sich zu einer blauen Verbindung, dem Kupferhydrate. Mit dem Phosphor bildet es Phosphorkupfer, mit dem Schwefel Kupferkies und Schwefelkupfer (gebranntes Kupfer), welche letztere Mischung beym Schmelzen des Schwefels mit einem starken Glühen und einem explodirenden Geräusch erfolgt, wenn sie in einem Glase mit enger Mündung, oder in einer Retorte, vorgenommen wird. Mit den mehresten Metallen geht es Verbindungen ein.

§. 50.

Prüfungsmethode des Kupfers auf mögliche Verunreinigungen.

Der Pharmaceut dürfte wohl nie in den Fall kommen, das Kupfer auf Verunreinigung mit andern Stoffen zu prüfen, weil es gröfstentheils rein vorkommt, und weil sein Aeufseres schon eine der möglichen Verunreinigungen, die nur zufällig seyn könnten, entdecken lassen würde. Wäre es möglich, dafs es mit Eisen, Silber, Zinn oder Zink verunreinigt vorkäme, welches noch die möglichsten Fälle der Verunreinigung seyn könnten, so liefsen sich diese Beymischungen wohl am besten folgender Maafsen darthun: Man löse das zu prüfende Kupfer in reiner mäfsig concentrirter Salpeterfäure auf; erfolgt die Auflöfung vollkommen, so ist kein Zinn dabey anzunehmen. Man mische zu einem Theile der hellen salpeterfauren Kupferauflöfung reines Aetzammonium, bis zur Wiederauflöfung des Kupferoxyds; wenn dies vollkommen erfolgt, so enthält es kein Eisen, welches als braunes Oxyd zurückbleiben müfste. Man vermische einen andern Theil der Auflöfung mit einer Natron- oder Kalilöfung, bis zur Zerlegung der Auflöfung, worauf man durch etwas Schwefelfäure das Kupferoxyd wieder auflöft, und durch blankes Eisen alles Kupfer ausscheidet. Jetzt vermische man die kupferfreye Auflöfung mit Aetzammonium im grofsen Ueberschufs, filtrire sie zur Absonderung des Eisenoxyds so oft, bis sie klar durchläuft, verdunste sie bis zur Entweichung des Ammoniums, und setze zuletzt etwas kohlenstofffaures Kali oder Natron hinzu; ein beym Verdunsten oder Mischen mit den Alkalien entstehender, schleimiger, aufgequollener, getrocknet und geglüht gelb und beym Erkalten wieder weifs werdender Niederschlag wird einen Zinkgehalt darthun, gegentheils ist das Kupfer davon frey. Zuletzt setze man noch zu einem andern Theile der Kupferauflöfung eine Auflöfung von etwas Kochsalz; ein weifser geronnener

Milch ähnlicher Niederſchlag, der getrocknet und mit Kali geglüht Silber liefert, würde die Beymiſchung von etwas Silber darthun.

e) Vom Eiſen.

(*Ferrum. Mars.*)

§. 51.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Eiſen, dies in der Natur am allgemeinſten verbreitete Metall, wurde ſpäter als Gold, Silber und Kupfer entdeckt und zu bearbeiten gelernt. Jedoch war es ſchon den Hebräern, Aegyptern und Phöniciern zu und vor Moſis Zeiten bekannt; denn ſelbſt ſchon die Dactyli, welche ſich faſt 1500 Jahre vor Chriſti Geburt auf der Inſel Kreta niederlieſsen und es zuerſt aus Phrygien nach Griechenland brachten, kannten es; es muſs daher lange vor Moſis Zeitalter bekannt geweſen ſeyn.

M. ſ. unter andern das 5te Buch Moſe Cap. 4. V. 20., ferner ebendaſ. Cap. 8. V. 9. und Cap. 10. V. 5., ferner das 4te Buch Moſe Cap. 35. V. 16., und Plinius Citat vom Heſiod. Plin. *hiſt. natur.* Lib. VII. 1. 57.

§. 52.

Von deſſen Gewinnung und Darſtellung im reinen Zuſtande.

Das Eiſen wird nur ſehr ſelten im gediegenen Zuſtande in der Natur angetroffen, häufiger im oxydirten und oxydulirten Zuſtande, wie im Magneteiſenſtein, Eiſenglanz, Eiſenſtein, Thoneiſenſtein u. ſ. f., und in mit Schwefel verbundenem Zuſtande, als Magnetkies, Schwefelkies u. ſ. f. Es iſt Sache mehrerer Hüttenarbeiten, ſolches im reinen Zuſtande darzuſtellen. Das reinſte Eiſen, welches der Pharmaceut und Chemiker zu ſeinen Arbeiten anwenden muſs, iſt das weiche geſchmeidige Eiſen (*ferrum cuſum*), und unter dieſem

das zu Drath gezogene Eisen. Der Pharmaceut und Chemiker wendet zu seinen Arbeiten oft die Eisenfeile an, welche bey verschiedenen Arbeiten der in Eisen arbeitenden Handwerker gewonnen wird, bey deren Anwendung, besonders zu einigen Arbeiten, er nicht vorsichtig genug seyn kann, dass solche nicht nur wirklich von reinem Schmiedeeisen abstamme, sondern auch kein Kupfer enthalte. Man glaubte sonst, die Reinheit eines gefeilten Eisens von Kupfergehalt lasse sich durch den Magnet, welcher das Eisen anziehe und das Kupfer zurücklasse, darthun; allein man fand auch, dass diese Prüfungs- und Reinigungsmethode der Eisenfeile unsicher sey, weil sich zwar durch solche das beygemengte Kupfer, aber nicht der den einzelnen Stückchen Eisenfeile theils anhängende, theils angeschmolzene Antheil Kupfer absondern lasse. Es müssen daher andere, unten noch anzuführende, Verfahrungsarten zur Entdeckung des Kupfers angewendet werden. Am sichersten geht man, um sich reines gefeiltes Eisen zu irgend einem Behuf zu verschaffen, wenn man sich entweder selbst weiches Schmiedeeisen feilt, oder nur solche Eisenfeile kauft, die von in Eisendrath arbeitenden Handwerkern, dergleichen Hechelmacher, Vogelbauerverfertiger und dergleichen sind, herrührt.

§. 53.

Beschreibung der Eigenschaften des reinen geschmeidigen Eisens.

Das reine Eisen besitzt eine weisse, sich ins Graue und Blauliche ziehende, Farbe und zeigt beym Poliren einen starken Metallglanz. Es hat ein blätterig körniges Gefüge und einen unebenen Bruch. Die Eigenschwere ist 7,788. Es besitzt eine grosse Härte und die mehreste Elasticität unter den ductilen Metallen. Kalt und glühend lässt es sich hämmern, hat unter allen Metallen den stärksten Zusammenhang, und seine Ziehbarkeit ist so gross, dass es sich so fein als ein Menschen-

haar ausdehnen läfst. Es wird vom Magnet leicht angezogen und wird ſelbſt leicht magnetiſch. Es iſt ſo ſtrengflüſſig, daſs es erſt bey 458° Wedgewood in Fluſs kommen ſoll. Jedoch beſitzt es die merkwürdige Eigenſchaft, vorher bey einem geringeren Grade an Wärme weich zu werden und ſich ſchweiſsen zu laſſen. Es iſt nicht luftbeſtändig; ſondern es bedeckt ſich bald auf der Oberfläche, beſonders in feuchter Luft, mit einem bräunlich gelben Roſt (kohlenſtofffaures Eiſenoxyd?). Beym Glühen unterm Zutritt der Luft wird es auf ſeiner Oberfläche in blaulich ſchwarzes Oxyd (Hammerſchlag, Glühſpan) verwandelt, welches beym anhaltenden Erhitzen an der Luft in ein rothbraunes Oxyd (Eiſenſafran) übergeht. Im hohen weiſs glühenden Zuſtande entzündet ſich das Eiſen an der Luft mit Funkenſprühen; daſſelbe erfolgt jedoch noch lebhafter bey einem etwas geringeren Hitzgrade im Sauerſtoffgaſe, wobey es ſich in ſchwarzes und braunrothes Oxyd verwandelt. Das Waſſer wird durch glühendes Eiſen zerlegt, es ſelbſt in ein blaulich ſchwarzes Oxyd, und der Waſſerſtoff des zerlegten Waſſers in Waſſerſtoffgas verwandelt. Es wird von den meiſten Säuren aufgelöſt und bildet damit eigene Salze. Mit Schwefel geht es Verbindungen ein und bildet Schwefelkies und Schwefeleiſen. Auch verbindet es ſich mit dem Phosphor zum Phosphoreiſen, mit dem Kohlenſtoff zum kohlenſtoffhaltigen Eiſen (Gufseiſen, Stahl), und auch mit Silicium (der metalliſchen Baſis der Kieſelerde) zum Siliciumeiſen (Kieſelerdebaſis-haltiges Eiſen). Man kennt nur 2 Oxyde des Eiſens, das rothbraune und ſchwarze. Uebrigens hat das Eiſen einen eigenen ſtyptiſchen Geſchmack und verbreitet auch beym Reiben einen eigenen Geruch.

§. 54.

Prüfungsmethode des Eisens auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen des Eisens möchten ohngefähr die durch Gufseisen oder Roheisen, oder durch Stahl und durch Kupfer seyn. Da das Roheisen in seiner Mischung nicht nur Kohlenstoff, sondern auch Kieselerde, Alaunerde, Bittererde, Manganoxyd und andere Stoffe enthält, so wird sich dessen Gegenwart durch einen erdigen und kohligen Rückstand bey der Auflösung in Salzsäure und in mit 3 Theilen verdünnter Schwefelsäure darthun lassen. Und da der Stahl eine Mischung von Eisen und Kohlenstoff ist, so würde sich dessen Gegenwart beym reinen Schmiedeeisen durch zurückbleibende reine kohlige oder schwarze Flocken bey einer Auflösung auf die eben angeführte Art zu erkennen geben. Und sollte wirklich der dabey befindliche Stahl, wie Einige wollen, Arsenik enthalten, so würde der, nach der Auflösung des Eisens bleibende Rückstand durch das Werfen auf glühende Kohlen und den dadurch entstehenden knoblauchartigen Geruch die Gegenwart des Arsenikgehaltes darthun lassen; oder wenn dies der Fall nicht seyn sollte, doch, wenn man durch Salpetersäure von dem Eisen eine klare Auflösung bildete, und durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser ein gelber (Schwefelarsenik) und durch Kupferammonium ein gelbgrüner Niederschlag (Arsenikkupfer) erfolgte. Was den möglichen Kupfergehalt betrifft, so dürfte solcher wohl am besten folgender Maafsen auszumitteln seyn: Man löse 1 Theil des auf Verunreinigung mit Kupfer zu prüfenden Eisens in durch 3 Theile Wasser verdünnter Schwefelsäure auf, zerlege die Auflösung durch Aetzammonium im Ueberschufs, und filtrire die Auflösung so lange, bis sie völlig klar erscheint und unveränderlich an der Luft bleibt. Hat solche eine bedeutend blaue Farbe, und schlägt sich bey Vermischung eines Theils derselben mit Schwefelsäure, bis zu etwas

hervorstechender Säure, durch blankes Eisen ein Kupferniederschlag nieder, so ist der Kupfergehalt dargethan. Sollte sich aber dadurch noch kein Kupfergehalt zeigen, so verdunste man die ammonialische Auflösung bis auf den 12ten oder 16ten Theil, und erfolgt nun durch neuen Zusatz von Aetzammonium keine blaue Farbe der Flüssigkeit, und auf die vorhin angeführte Art mit Schwefelsäure und Eisen behandelt kein Kupferniederschlag, so ist das geprüfte Eisen als rein von Kupfer anzusehen.

f) Vom Zinn.

(*Stannum.*)

§. 55.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das Zinn gehört ebenfalls zu den, den Menschen am längsten bekannten Metallen. Schon die Phönicier holten es aus Spanien und den Zinninseln (Britannien), auch die Hebräer kannten es zu Moses Zeiten.

M. s. Plinii *hist. natur.* Lib. IV. cap. 34. Lib. XXXIV. cap. 74.; ferner das 4te B. Mose Cap. 31. V. 22. Homer. *Iliados* XXIII. v. 61. 560.

§. 56.

Von dessen Gewinnung und Darstellung im reinen Zustande.

Das Zinn kommt in der Natur blos mit Sauerstoff verbunden im Zinnstein und mit Schwefel und Kupfer vereinigt im Zinnkiese vor. Seine Abscheidung von diesen Stoffen und Darstellung im reinen Zustande wird durch eine eigene Hüttenarbeit bewirkt. Das reinste Zinn kommt aus England unter dem Namen englisches Zinn (*Stannum anglicum*), und so viel als bis jetzt durch chemische Untersuchungen bekannt, so ist es von ausmittelungsfähigen, es verunreinigenden, Stoffen frey. Nur ein solches darf der Pharmaceut und

Chemiker zu ſeinen Zwecken gebrauchen. Sollte man Verunreinigungen deſſelben zu vermuthen berechtigt ſeyn, ſo können ſolche nur in Zink, Bley, Kupfer, Wismuth und Arſenik beſtehn, und auf die noch unten anzuführende Art entdeckt werden. Das reguliniſche Zinn wird in den Apotheken im fein gefeilten Zuſtande (*Stannum limatum, Limatura ſtanni*) aufbewahrt.

§. 57.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Zinns.

Das Zinn hat eine eigene weiſse Farbe, die man Zinnweiſs nennt, und einen ziemlich lebhaften Glanz. Es erregt einen ſchwachen unangenehmen Geſchmack und verbreitet beym Reiben einen eigenthümlichen Geruch. Es hat ein dichtes Gefüge, einen hakigen Bruch, und kryſtalliſirt in Nadeln oder Rhomboiden. Seine Eigenſchwere iſt im gehämmerten Zuſtande 7,299, im gefloſſenen aber nur 7,291. Es iſt weich und läſst ſich leicht ritzen; ſehr biegſam und giebt dabey einen eigenen kreiſchenden Laut von ſich. Es iſt ziemlich ductil und kann zu dünnen Blättern (Zinnfolie, Stanniol) geſtreckt werden. Seine Ziehbarkeit und Zähigkeit iſt aber ſehr gering. Es iſt ſehr leichtflüſſig und ſchmilzt ſchon bey 160° Reaum., aber ſeine Verflüchtigung erfolgt erſt in höhern Temperaturen. Es iſt ziemlich luftbeſtändig ohne ſich zu oxydiren; beym Schmelzen aber erfolgt dieſes ſchnell, und das dadurch entſtehende Zinnoxyd iſt ſchmutzig grau und geht erſt beym längern Erhitzen in ein gelblich weiſs gefärbtes (Zinnaſche, *Cineres Jovis*) über. Bey einer ſtärkern Erhitzung, als wobey es ſchmilzt, entzündet es ſich und wird in ein weiſses, zuweilen kryſtalliſirendes Oxyd verwandelt. In concentrirter Salzſäure iſt es beſonders bey Anwendung von Wärme unter Entwickelung von Waſſerſtoffgas auflöslich. Die concentrirte Salpeterſäure verwandelt es in ein weiſses unauflösliches Oxyd. Das

Zinn

Zinn scheint mit dem Sauerstoff 3 verschiedene Oxyde liefern zu können: ein graues (unvollkommenes) Oxyd, ein weifsliches gelbweifses (vollkommneres) und ein weifses (vollkommenes) Oxyd.

Mit Schwefel bildet es Schwefelzinn und mit Schwefel und einem Antheil Sauerstoff Musivgold (*aurum musivum, mosaicum*). Mit dem Phosphor bildet es Phosphorzinn; mit vielen Metallen macht es Metallgemische, z. B. mit Kupfer das Kanonenmetall, Glockenmetall, und mit Queckfilber das Zinnamalgam.

§. 58.

Prüfungsmethode des Zinns auf mögliche Verunreinigungen.

Sollten von den oben beschriebenen Eigenschaften oder äufsern Kennzeichen, als Farbe, Glanz u. s. f., abweichende Eigenschaften ein unter dem Namen englisches Zinn vorkommendes Zinn der Verfälschung oder Unterschiebung durch ein schlechteres verdächtig machen, so prüfe man es auf die eben angeführten möglichen Verfälschungen durch Zink, Kupfer, Bley, Wismuth und Arsenik folgender Maafsen: Man übergiefse 1 Theil des zu prüfenden fein geschabten oder gefeilten Zinns mit 6 Theilen völlig von Salzsäure und Schwefelsäure reiner mäfsig concentrirter Salpetersäure von 1,200 bis 1,250 Eigenschwere (reines doppeltes Scheidewasser), und bewirke dadurch und durch Unterstützung von etwas Wärme ein Zerfressen des Zinns. Sollte wider Vermuthen dieses noch nicht dadurch erfolgt seyn, so setze man noch 2 Theile Salpetersäure hinzu und erwärme das Gemenge noch einige Zeit. Nach erfolgtem vollkommenen Zerfressen des Zinns gebe man das weifse Gemenge auf ein mit destillirtem Wasser befeuchtetes Filter von weifsem Fliefspapier. Auf dem Papiere wird das Zinn im oxydirten Zustande zurückbleiben, und die abfiltrirte Flüssigkeit wird die beygemischt gewesenen Metalle aufgelöst enthalten, wenn nämlich hinreichend

freye Salpeterſäure nach dem Zerfreſſen des Zinns, welches auf Unkoſten der Säure geſchieht, noch zugegen iſt. Iſt die Auflöſung grünlich, wird etwas davon durch Aetzammonium blau und ſcheidet ſich hernach mit einigen Tropfen Schwefelſäure, bis zum Hervorſtechen der Säure gemiſcht, durch ein blankes Eiſen Kupfer aus, ſo iſt es kupferhaltig. Vermiſcht man hierauf den Reſt der Auflöſung mit 2 bis 4 Mahl ſo viel reinem deſtillirten Waſſer und erfolgt hierdurch ein weiſser Niederſchlag, ſo iſt es wismuthhaltig; im Gegentheil aber, wenn auch bey einer gröſsern Verdünnung keine Trübung oder kein Niederſchlag erfolgt, ſo kann man auf die Abweſenheit des Wismuths ſchlieſsen. Gieſst man hierauf zu der klaren, wäre es nöthig, filtrirten Flüſſigkeit eine Auflöſung von ſchwefelſaurem Natron und erfolgt dadurch ein häufiger, weiſser Niederſchlag, ſo zeigt dieſer einen Bleygehalt des Zinns an. Erfolgt dadurch kein Niederſchlag, oder iſt ſo lange von der Auflöſung des ſchwefelſauren Natrons zugeſetzt worden, als noch ein Niederſchlag erfolgte, und ſolcher von der Flüſſigkeit durchs Filtriren geſchieden worden, und man ſättigt die letztere mit reinem kohlenſtofffauren Kali oder Natron, und es entſteht dadurch ein weiſser, beym Glühen gelb und nach dem Erkalten wieder weiſs oder doch weniger gelb erſcheinender Niederſchlag, ſo iſt das Zinn für zinkhaltig zu halten. Die Verunreinigung des Zinns mit Arſenik wird ſich folgender Maaſsen am beſten erkennen laſſen: Man übergieſse 1 Theil fein geſchabtes oder geraſpeltes Zinn mit 3 Theilen reiner concentrirter Salzſäure von 1,150 Eigenſchwere, und bewirke die Auflöſung des Zinns durch Unterſtützung der Wärme. Verbreitet ſich durch das ſich bey der Auflöſung entwickelnde Waſſerſtoffgas ein eigener knoblauchartiger Geruch, und bleibt nach der Auflöſung ein ſchwarzes Pulver zurück, welches, auf glühende Kohlen geworfen, einen knoblauchartigen Geruch und einen Dampf, der ſich an kalte Körper als ein weiſses Pulver

verdichtet und eine darüber gehaltene Kupferplatte weiſs färbt, entwickelt; ſo iſt die Gegenwart des Arſeniks im Zinn dargethan.

g) Vom Zink.

(*Zincum. Spiauter.*)

§. 59.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Zink iſt erſt in neuern Zeiten entdeckt worden. Zwar ſcheint es ſchon Albertus magnus im 13ten Jahrhundert gekannt zu haben; jedoch läſst ſich dieſes nur mit Gewiſsheit vom Paracelſus annehmen, der im 16ten Jahrhundert lebte, und in deſſen Schriften der Name Zink auch zuerſt vorkommt.

M. ſ. deſſen Schriften Vol. VI. der Quartausgabe.

§. 60.

Von deſſen Gewinnung und Darſtellung im reinen Zuſtande.

Das Zink liefert die Natur bis jetzt nicht im reguliniſchen Zuſtande, ſondern mit Sauerſtoff verbunden als Zinkblüthen; mit Sauerſtoff und $\frac{1}{4}$ Kieſelerde als Zinkglaserz; mit Sauerſtoff und Kohlenſtoffſäure als Galmey; mit Sauerſtoff und etwas Eiſenoxyd als Zinkocher; mit dem Schwefel als Blende und mit der Schwefelſäure als Zinkvitriol, Es aus dieſen Verbindungen rein darzuſtellen, iſt ein Werk der Metallurgie. Zum pharmaceutiſchen Gebrauch und zu gewiſſen chemiſchen Zwecken darf bloſs oſtindiſches Zink angewendet werden, da dieſes bis jetzt als das reinſte, von Beymiſchungen an Bley, Eiſen und dergleichen befreyete, befunden worden iſt.

§. 61.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Zinks.

Das Zink hat eine bedeutend weiſse, ins Blauliche ziehende Farbe, ſtarken metalliſchen Glanz, ein deutlich blättriges Gefüge, und beſitzt eine Neigung, beym langſamen Erkalten nach dem Erkalten in Nadeln und vierſeitigen Säulen zu kryſtalliſiren. Es iſt beträchtlich hart und daher ſchwer zu feilen. Beym Biegen giebt es einen dem Zinn ähnlichen ſchwachen Laut von ſich. Es läſst ſich bey einer Temperatur von 210 bis 300° Fahrenheit durchs Walzen und Hämmern bis zu den dünnſten Blättern ausdehnen, ja ſelbſt zu Drath ziehen; aber bey einer Erhitzung von 400° Fahrenheit und darüber wird es ſo ſpröde, daſs es ſich in einem Mörſer pülvern läſst. Zwiſchen den Fingern eine Zeit lang gerieben, theilt es ſolchen einen eigenthümlichen Geſchmack und Geruch mit. Die Eigenſchwere des geſchmolzenen Zinks iſt 6,862, und die des gewalzten oder gehämmerten 7,215. Es ſchmelzt noch etwas vor dem Glühen, und bey einer ſtärkern Hitze verflüchtigt es ſich, weshalb es auch in verſchloſſenen Gefäſsen ſublimirbar iſt. An trockner Luft iſt es beſtändig. Bis zum dunkeln Rothglühen in einem Tiegel erhitzt, bedeckt ſich das Zink mit einer grauen Haut, die graues Zinkoxyd iſt. Bey ſtärkerm Rothglühen aber entzündet es ſich mit einer ſehr hellen weiſsen Flamme, und zugleich geht das Metall in ein flockiges weiſses Zinkoxyd über. Glühendes Zink zerlegt das Waſſer mit verpuffendem Geräuſch. Von den meiſten Säuren wird es aufgelöſt. Mit Schwefel geht es ſchwierig Verbindungen ein. Auch mit dem Schwefelwaſſerſtoff, Phosphor und Waſſerſtoff verbindet es ſich, ſo wie es auch mit vielen Metallen Verbindungen eingeht, und z. B. mit dem Kupfer Meſſing bildet. Mit dem Sauerſtoff verbindet es ſich nur zu den zwey oben genannten verſchiedenen Oxyden, zu dem grauen unvollkommenen und zu dem weiſsen

vollkommenen Zinkoxyde. Das oftindiſche Zink kommt in länglich viereckigen Blöcken oder Platten, die mit chineſiſchen Buchſtaben und Zeichen bezeichnet, und 10, 20 bis 40 Pfund ſchwer ſind, im Handel vor.

§. 62.

Prüfungsmethode des Zinks auf mögliche Verunreinigungen.

Um das Zink auf mögliche Verfälſchungen oder Verunreinigungen durch Bley, Zinn oder Eiſen zu prüfen, oder überhaupt um auszumitteln, ob dem oftindiſchen Zinke goslariſches vom Harze untergeſchoben worden ſey, verfahre man folgender Maaſsen: Man löſe 1 Theil des zu prüfenden fein zerſtückten Zinks in 3 bis 4 Theilen, oder ſo viel als genug iſt, reiner Salpeterſäure von 1,250 Eigenſchwere auf. Iſt die Auflöſung klar, ſo iſt kein Zinn zugegen; denn dieſes würde als weiſses Oxyd unaufgelöſt zurückbleiben. Man neutraliſire jetzt die Flüſſigkeit durch reines kohlenſtofffaures Natron, und erfolgt dadurch, oder durchs Sieden mit einigen Gran Zinkoxyd (Zinkblumen), keine Abſcheidung von Eiſenoxyd, oder durch Zuſatz von blauſaurem Eiſenkali kein blauer Niederſchlag, ſo iſt kein Eiſen dabey zugegen. Erfolgt bey Zumiſchung von einer Auflöſung des ſchwefelſauren Natrons zu einem Theile der klaren Auflöſung kein weiſser Niederſchlag, ſo iſt das Zink auch von beygemiſchtem Bley frey zu ſprechen.

h) Vom Bley.

Plumbum. Saturnus.)

§. 63.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Bley ſcheint ebenfalls eins der den Menſchen am längſten bekannten Metalle zu ſeyn; denn ſchon von einigen Schriftſtellern des alten Teſtaments wird ſeiner oft gedacht, als: im 4ten Buch Moſe Cap. 31. V. 22., Hiob Cap. 19. V. 24.

§. 64.

Von deſſen Gewinnung und Darſtellung im reinen Zuſtande.

Das Bley kommt in der Natur nur ſelten gediegen vor, häufiger mit Schwefel zum Bleyglanz verbunden. Mit Säuren, als mit der Kohlenſtoffſäure im natürlichen Bleyweiſs, mit der Phosphorſäure im grünen Bleyerz, mit der Salzſäure im Hornbley, mit der Schwefelſäure im Bleyvitriol, mit der Arſenikſäure im arſenikſauren Bley, mit der Chromſäure im rothen Bleyerz und mit der Molybdänſäure im gelben Bleyerz, wird es ebenfalls, doch ſeltener, gefunden. Auch kommt es mit noch andern Metallen und Stoffen in verſchiedenen andern Erzen vor. Es aus dieſen Verbindungen rein darzuſtellen, iſt freylich das Werk der Metallurgie; wenn aber Umſtände die Anwendung eines chemiſch reinen Bleyes nöthig machen ſollten, ſo würde man ſich dieſes durch Zerlegung eines reinen ſalpeterſauren Bleyes in der Hitze, und Schmelzen des dadurch erhaltenen reinen Bleyoxyds, mit dem 8ten Theile Kohlenpulver und 2 Theilen Kochſalz in einem heſſiſchen Schmelztiegel verſchaffen müſſen.

§. 65.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Bleyes.

Das Bley hat eine blaulich weiſse Farbe, iſt auf dem Schnitte ziemlich metalliſch glänzend, hat ein dichtes Gefüge, kryſtalliſirt jedoch nach dem Schmelzen und langſamen Erkalten in vierſeitigen Pyramiden. Es iſt faſt geſchmacklos, verbreitet aber beym Reiben einen eigenthümlichen Geruch. Es hat nur eine geringe Härte, nimmt leicht Eindrücke an und läſst ſich mit dem Meſſer ſchneiden; auch zeigt es keine Elaſticität und folglich auch keinen Klang. Es iſt etwas ductil, läſst ſich zu dünnen Blättchen ſchlagen, und zu Drath ausziehen; beſitzt jedoch nur einen geringen Zuſammenhang. Seine Eigenſchwere beträgt 11,352 und wird durchs Hämmern nicht vermehrt. Nach Biot ſchmilzt es ſchon bey 206,4° Reaumur. In einer höhern Temperatur nimmt es ſcheinbar eine kochende Beſchaffenheit an und wird in Dämpfe verwandelt. An der Luft verliert es ſeinen Glanz und läuft auf der Oberfläche ſchwärzlich grau an; aber ohngeachtet das Waſſer dieſe Oxydation ſchneller bewirken hilft, ſo zerſetzt das Bley dennoch das Waſſer nicht. Im flieſsenden Zuſtande beym Zutritt der Luft erhitzt, geht es ſchnell in ein graues Oxyd über, das bey längerem mäſsigen Glühen in gelbes, und endlich bey Statt findendem öftern Beſprützen mit Waſſer und Umrühren, in rothes Oxyd verwandelt wird. Von der Salpeterſäure wird es leicht aufgelöſt, weniger leicht von den andern Säuren, obſchon ſie es beynahe alle angreifen. Mit dem Sauerſtoffe bildet es, auſser dem ſchon angeführten gelben (unvollkommenen) und rothen (vollkommneren) Oxyde, auch noch ein braunes (vollkommenes) Oxyd. Mit Schwefel verbindet es ſich leicht zum Schwefelbley (Bleyglanz), auch vereinigt es ſich mit dem Schwefelwaſſerſtoff und mit dem Phosphor zu eigenen Verbindungen, ſo wie auch durchs Schmelzen deſſelben mit

verſchiedenen Metallen eigene Legirungen oder Metallgemiſche entſtehen.

§. 66.

Prüfungsmethode des Bleyes auf mögliche Verunreinigungen.

Sich von der Reinheit des Bleyes von andern Beymiſchungen zu überzeugen, dazu dürfte wohl der Apotheker und Chemiker ſelten Veranlaſſung finden. Sollte dieſes inzwiſchen einmahl wirklich der Fall ſeyn, ſo würde man ſich gewiſs am beſten von der Beymiſchung anderer Metallſtoffe, wie folgt, überzeugen können: Man löſe 1 Theil des zu prüfenden fein geſchabten Bleyes in 3 bis 4 Theilen oder in der dazu erforderlichen Menge der mehr angeführten Salpeterſäure durch Hülfe der Wärme auf; neutraliſire die Auflöſung ſo viel als möglich durch reines kohlenſtofffaures Natron oder Kali, ſetze hierauf, ſo lange ein weiſser Niederſchlag erfolgt, eine Auflöſung von ſchwefelſaurem Natron hinzu, und ſondere dieſen durchs Filter von der Flüſſigkeit. Dieſe vermiſche man jetzt mit kohlenſtofffaurem Natron; erfolgt dadurch kein Niederſchlag, ſo iſt es für frey von andern metalliſchen Stoffen zu halten, im Gegentheil aber wird ſich aus der Natur des Niederſchlags auf das beygemiſcht geweſene Metall ſchlieſsen laſſen. Selbſt durch das Verdunſten und Kryſtalliſiren der Auflöſung des Bleyes in Salpeterſäure wird ſich auf die Reinheit oder Nichtreinheit des Bleyes ſchlieſsen laſſen; denn liefert es bis zuletzt reine Kryſtalle des ſalpeterſauren Bleyes, ohne eine Mutterlauge von einem andern leicht auflöslichern und anders beſchaffenen Salze zu laſſen, ſo kann das Bley für rein, gegentheils aber für unrein gehalten werden.

i) Vom Wismuth.

(*Bismuthum. Marcasitta.* Aschbley. Marcasitt.)

§. 67.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das Wismuth ist eins der am längsten bekannten Metalle; denn selbst die Alten kannten es, verwechselten es jedoch bald mit dem Zinn, bald mit dem Bley und Antimonium. Erst zu Anfange des 18ten Jahrhunderts wurde es für ein eigenes Metall gehalten, und von Stahl, Dufay und andern Chemisten als ein solches beschrieben.

M. s. König's *regnum minerale* p. 80. und Ettmüller's *Chimia* p. 321.

§. 68.

Von dessen Gewinnung und Darstellung im reinen Zustande.

Die Natur liefert das Wismuth selten gediegen, häufiger mit Schwefel vereinigt als Wismuthglanz, und mit Sauerstoff verbunden als Wismuthocker. Es ist eine metallurgische Beschäftigung, es aus seinen Erzen rein und reguliniſch darzustellen.

§. 69.

Beschreibung der Eigenschaften des Wismuths.

Das Wismuth hat eine röthlich weisse Farbe und einen mässig starken Glanz. Es hat ein stark blätteriges Gefüge und nimmt beym langsamen Erkalten gern octaëdrische und rhomboidalische Formen an. Es ist sehr spröde und daher leicht zu pülvern; jedoch zeigt es schwache Ductilität bey schwachem und vorsichtigem Hämmern. Es ist bedeutend hart, giebt nur wenig Klang, und erregt auch weder Geruch, noch Geschmack. Seine Eigenschwere ist zwischen 9,670 — 9,822. Es ist sehr leichtflüssig und schmilzt schon bey 205° Reaumur.

Bey einer höhern Temperatur kommt es ins Kochen, und läſst ſich in verſchloſſenen Gefäſsen ſublimiren, wobey ſich ſeine Dämpfe zu glänzenden reguliniſchen Blättern verdichten. An der Luft wird das Wismuth nicht oxydirt oder roſtig, jedoch verliert es ſeinen Glanz in etwas. Auch zerlegt glühendes Wismuth das Waſſer nicht. In Berührung mit der atmoſphäriſchen Luft geſchmolzen, wird es ſchnell mit einem bräunlich grauen Oxyde bedeckt, und geht gänzlich in ein ſolches Oxyd (Wismuthaſche) über, das durch fortgeſetztes Glühen gelb wird und ſich endlich in ein gelbes durchſichtiges Glas verwandelt. In einer ſtärkern als Schmelzhitze brennt und dampft das Wismuth und giebt ebenfalls ein gelbes Oxyd. Mit dem Sauerſtoffe ſcheint es ſich nur in zwey verſchiedenen Zuſtänden zu vereinigen: zum bräunlich grünen (unvollkommenen) und zum gelben (vollkommenen) Oxyde. Die Säuren greifen das Wismuth ſämmtlich, doch bald mehr bald weniger, an. Die Schwefelſäure und Salzſäure wirken nur in der Siedhitze darauf, Salpeterſäure hingegen ſchon in der Kälte und bildet damit eine ungefärbte Auflöſung. Mit dem Schwefel verbindet es ſich leicht zum Schwefelwismuth (Wismuthglanz).

§. 70.

Prüfungsmethode des Wismuths auf mögliche Verunreinigungen.

Die Verunreinigungen, auf welche etwa das Wismuth zu prüfen ſeyn dürfte, möchten wohl nur in Kupfer und Bley beſtehen. Um ſich von der Gegenwart oder Abweſenheit derſelben zu verſichern, ſo könnte man folgender Maaſsen verfahren: Man löſe 1 Theil Wismuth in 3 bis 4 Theilen oder in der dazu nöthigen Menge reiner Salpeterſäure auf, ſchlage hierauf durch ſo viel deſtillirtes Waſſer als erforderlich ſo viel als möglich alles Wismuthoxyd nieder, verdunſte die vom Wismuth abfiltrirte Flüſſigkeit in ein Glas oder Porcellan-

ſchälchen bis auf 2 Theile, vermiſche hernach die eine Hälfte davon mit einer Auflöſung von ſchwefelſaurem Natron, und die andere mit Ammonium in Ueberſchuſs. Erfolgt mit erſterm ein bedeutend weiſser Niederſchlag, ſo iſt das Wismuth für bleyhaltig anzuſehen; wird die Flüſſigkeit durch die angeführte zweyte Behandlung mit Ammonium blau, ſo iſt Kupfer darin enthalten, welches letztere noch näher durch Vermiſchung der Auflöſung mit etwas Schwefelſäure und Niederſchlagung durch ein blankes Eiſen erforſcht werden kann. Zu bemerken iſt es indeſſen, daſs beide Metalle bey der gewöhnlichen Anwendung des Wismuths zum Wismuthweiſs (ſalpeterſaures Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd) nicht nachtheilig werden können; denn beide bleiben dabey in der Auflöſung zurück, aus welcher gedachtes Präparat ausgeſchieden wird.

k) Vom Spieſsglanz.

(*Antimonium. Stibium. Regulus antimonii.* Antimon. Spieſsglas. Spieſsglanzkönig.)

§. 71.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Spieſsglanzmetall iſt erſt durch Baſilius Valentinus aus ſeinen Erzen gegen das Ende des 15ten Jahrhunderts auszuſcheiden gelehrt worden, obſchon es vielleicht früher als Metall bekannt war. Sein Erz oder natürliche Verbindung aus Schwefel und Spieſsglanz, war indeſſen ſchon früher dem aſiatiſchen und griechiſchen Frauenzimmer bekannt und wurde von ihnen zum Schwarzfärben der Augenbraunen gebraucht. Sein früherer Name Antimonium war ſchon im 8ten Jahrhunderte bekannt.

M. ſ. Baſil. Valent. *Currus triumphalis antimonii*, pag. 90—400; ferner Plinii *hiſt. nat.* XXXII. cap. 6., und das 2te Buch der Könige IX, 30.

§. 72.

Von deſſen Gewinnung und Darſtellung im reinen Zuſtande.

Das Spieſsglanz kommt nur ſelten gediegen, häufiger mit Sauerſtoff als Spiefsglanzocker und Weifsſpiefsglanzerz, oder mit Waſſerſtoffſchwefel als Rothſpiefsglanzerz, am häufigſten aber mit Schwefel als dichtes, blätteriges, ſtrahliges und haarförmiges Graufpiefsglanzerz in der Natur vor. Es aus dieſen Verbindungen rein darzuſtellen, iſt Sache metallurgiſcher Beſchäftigungen; dennoch aber iſt es auch eine Aufgabe für den Chemiker und Pharmaceuten, aus dem Schwefelſpiefsglanz das Spiefsglanzmetall reguliniſch und völlig rein abzuſcheiden. Dieſer Zweck wird auf folgende Art am beſten erreicht: Man erhitze in einem geräumigen heſſiſchen Schmelztiegel 1 Theil (1 Pfund) eiſerne Nägel oder reines gefeiltes Eiſen bis zum Weifsglühen, gebe hierauf behutſam 2 Theile (2 Pfund) reines gepülvertes Schwefelſpiefsglanz hinzu, verſetze alles in vollkommenen Fluſs und laſſe es 2 Stunden lang darin. Hierauf gieſse man alles in einen etwas erwärmten eiſernen Gieſspuckel aus, oder laſſe die ganze Maſſe im Schmelztiegel ruhig erkalten. Nach dem Erkalten nehme man die geſchmolzene Maſſe aus dem Gieſspuckel oder Tiegel, und ſondere den metalliſchen unten am Boden unter der Schlacke liegenden Theil (*Regulus antimonii*) ab. Sollte ſolcher, auf die noch unten anzuführende Art geprüft, Eiſen enthalten, ſo ſchmelze man ihn auf die angeführte Art nochmahls mit dem 8ten oder 4ten Theil Schwefelſpiefsglanz und laſſe das Ganze ruhig erkalten. Nach dem Erkalten ſondere man den reguliniſchen Theil abermahls von den Schlacken ab, und laſſe ihn zu ſeiner völligen Reinigung von den etwa noch anhängenden Schlacken und andern Unreinigkeiten, mit dem 8ten oder 12ten Theil Salpeter ſchmelzen. Ein auf ſolche Weiſe erhaltenes Spiefsglanzmetall nannte man, ohngeachtet es kein Eiſen ent-

halten durfte, eisenhaltigen Spiefsglanzkönig (*Regulus antimonii martialis*).

§. 73.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darstellung eines reinen Spiefsglanzes.

Die Abscheidung des Spiefsglanzmetalls aus seiner Verbindung mit Schwefel durch Eisen beruhet darauf, dafs das Eisen zum Schwefel des Schwefelspiefsglanzes eine stärkere Anziehung im glühend flüssigen Zustande äufsert, als das Spiefsglanzmetall, und damit Schwefeleisen bildet, welches leichter ist als das Spiefsglanzmetall, so dafs sich dieses darin niederschlagen und am Boden sammeln kann. Die Abscheidung eines noch im Spiefsglanze rückständigen Eisengehalts durch neuen Zusatz von Schwefelspiefsglanz beruhet auf denselben Gründen, worauf die Abscheidung des Spiefsglanzes vom Schwefel durch Eisen überhaupt beruhet. Das Schmelzen des Regulus mit Salpeter bewirkt, durch die Zerstörung, Oxydation und Auflösung der dem Regulus anhängenden Schwefeleisenschlacken, dessen völlige Reinigung.

§. 74.

Beschreibung der Eigenschaften des Spiefsglanzes.

Das Spiefsglanz besitzt eine zwischen das Zinnweifs und Silberweifs fallende Farbe, einen starken metallischen Glanz und zeichnet sich durch ein blättriges strahliges Gefüge aus. Durch langsames Erkalten im geschmolzenen Zustande, und Abgiefsen des noch nicht erhärteten Theils, läfst es sich verschiedenartig kryställisirt darstellen; am häufigsten in octaëdrischer und würflicher Form. Durch diese Kryställisirung seiner Theilchen erscheint es auf seiner Oberfläche oft sternförmig kryställinisch (gestirnter Spiefsglanzkönig), und mit farrenkrautähnlichen Figuren. Es ist von mittlerer

Härte und Zuſammenhang, aber ſo ſpröde, daſs es ſich pülvern läſst. Zerrieben verbreitet es einen eigenthümlichen Geruch; auch erregt es einen ſchwachen Geſchmack. Seine Eigenſchwere iſt zwiſchen 6,702 bis 6,860. Es iſt luftbeſtändig und zum Roſten unfähig. Es ſchmilzt bey 305° Reaumur und kommt beym Erhitzen in verſchloſſenen Gefäſsen bis zum Weiſsglühen in eine Art Sieden, wobey es ſich in Dämpfen verflüchtigt, die ſich zu kryſtalliniſchen Blättchen verdichten. Beym Schmelzen in Berührung mit der Luft oxydirt es ſich ſehr leicht, läuft dabey dunkelblau an, und die ſich dabey erhebenden weiſsen Dämpfe verdichten ſich ſchnell zu nadelförmigen Kryſtallen (Spieſsglanzblumen). Das Oxydiren iſt um ſo lebhafter, je ſtärker die Hitze dabey iſt, und erfolgt bey einer Hitze bis zum Verflüchtigen des Metalls mit Verbrennen. Waſſer wird durch Spieſsglanz ohne Erwärmung nicht zerlegt; ob aber dies im rothglühenden Zuſtande des Metalls der Fall iſt, darüber iſt noch kein direkter Verſuch angeſtellt worden. Von der Salzſäure wird es unter Entwickelung von Waſſerſtoffgas, beſonders bey etwas Erwärmung, aufgelöſt. Weit heftiger geſchieht dies durch Salpeterſäure, wobey es in einen oxydähnlichen Zuſtand verſetzt wird, indem es ſalpeterſaures Spieſsglanzoxydul bildet, das durch bloſses Schütteln mit genugſamem Waſſer vollkommen in Säure und Oxyd zerlegt wird. Mit dem Sauerſtoff ſcheint es nur 2 verſchiedene Oxyde, ein ſchmutzig weiſses (unvollkommenes) und ein rein weiſses (vollkommenes) bilden zu können. Mit Schwefel, Schwefelwaſſerſtoff und Phosphor geht es Verbindungen ein; ſo wie auch mit Metallen.

§. 75.

Prüfungsmethode des Spieſsglanzes auf mögliche Verunreinigungen.

Mögliche Verunreinigungen des Spieſsglanzmetalls wären wohl die durch Eiſen, Bley und Kupfer. Um ſich von deren Gegenwart oder Nichtgegenwart bey ei-

nem, einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen, Spieſsglanze zu überzeugen, läſst ſich folgender Maaſsen verfahren: Einen Theil davon pülvere man fein, vermiſche ihn mit 3 Theilen gereinigtem Salpeter, verpuffe das Gemenge im glühenden heſſiſchen Schmelztiegel, und ſondere durchs Abwaſchen das ſalzige Auflösliche von dem Oxyde ab. Iſt letzteres völlig weiſs und läſst damit digerirte reine Salzſäure durch blauſaures Eiſenkali keinen bedeutenden Niederſchlag fallen, ſo iſt das Spieſsglanz für rein von Eiſen zu halten. Einen andern Theil eines ſolchen Spieſsglanzes verwandle man mit 2 Theilen reiner, von Salzſäure freyer, Salpeterſäure in einen weiſsen einem Oxyde ähnlichen Stoff, waſche ſolchen mit 8 bis 12 Theilen Waſſer aus, neutraliſire es durch Kali oder Natron, und ſetze zu einem Theile der filtrirten Auflöſung etwas einer Auflöſung von ſchwefelſaurem Natron und zu dem andern blauſaures Eiſenkali. Erfolgt mit erſterm kein weiſser und mit letzterm kein brauner Niederſchlag, ſo iſt es für frey von Bley- und Kupfergehalt zu erklären.

1) Vom Arſenik.

(*Arſenicum.* Arſenikmetall. Scherbenkobalt.)

§. 76.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Arſenik, als Metall, iſt erſt ſeit 1733 durch Brandt genauer und beſtimmter dargeſtellt worden, ohngeachtet ſein weiſses Oxyd, der weiſse Arſenik, ſchon im eilften Jahrhundert dem Avicenna bekannt war, auch noch früher, im erſten Jahrhundert nach Chriſti Geburt, eine natürliche Verbindung aus Arſenik und Schwefel, der rothe Arſenik, vom Dioſcorides angeführt wurde, und obſchon endlich ſelbſt Albert von Bollſtädt im 13ten Jahrhundert ein Verfahren

gekannt zu haben ſcheint, den Arſenik durchs Schmelzen des weiſsen Arſeniks mit Seife im reguliniſchen Zuſtande darzuſtellen.

M. ſ. *Acta literaria et ſcientiarum Suec.* B. III. Jahrg. 1735. S. 39—43. Avicenna *liber canonis*; Venet. 1562. Pedacii Dioſcoridei Anazarbei *de materia medica*, L. V. *interprete* Marc. Virgilio; Colon. 1529. fol. Albert v. Bollſtädt *de Alchimia*, B. XXI. S. 9.

§. 77.

Von deſſen Gewinnung und Darſtellung im reinen Zuſtande.

Das Arſenikmetall kommt in der Natur häufig gediegen, als ſogenannter Scherbenkobalt, und auch häufig genug im Arſenikkies mit Eiſen, im Rauſchgelb mit Schwefel und noch mit andern metalliſchen Stoffen vereinigt vor. Es aus dieſen Verbindungen ſowohl im oxydirten als reguliniſchen Zuſtande rein darzuſtellen, iſt Gegenſtand eigener metallurgiſcher Beſchäftigungen; aber dieſer Zweck wird ſehr häufig nebenher bey andern Hüttenarbeiten mit arſenikhaltigen Erzen erreicht.

§. 78.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Arſeniks.

Das Arſenikmetall beſitzt eine ſtahlgraue, etwas ins Blauliche ſpielende Farbe, glänzt ziemlich beträchtlich, hat ein blätteriges Gefüge und kryſtalliſirt beym Sublimiren in tetraëdriſchen und octaëdriſchen Formen. Seine Eigenſchwere iſt 8,310. Es iſt ein ſehr ſprödes und wenig hartes, geſchmack- und geruchloſes Metall. An der Luft verliert es bald ſeinen Metallglanz, und wird auf ſeiner Oberfläche mit einem ſchwärzlichen Oxyde überzogen. Es iſt unter den Metallen das flüchtigſte, ſo daſs es ſchon vor ſeinem Schmelzen Dampfgeſtalt annimmt. Beym Luftzutritt erhitzt, oxydirt es ſich ſehr leicht, und wird in arſenige Säure verwandelt, die ſich als knoblauchartig riechende Dämpfe verbreitet,

in

in der Kälte aber leicht wieder verdichtet. Mit dem Sauerstoffe scheint es sich in 3 verschiedenen Verhältnissen zu verbinden und dadurch das schwarze (unvollkommene) Arsenikoxyd, die arsenige Säure (weisses Arsenikoxyd, weisses Arsenik) und die Arsenikfäure zu bilden. Mit dem Schwefel verbindet es sich zu 2 verschiedenen Mischungen, dem rothen und gelben Arsenik oder Auripigment. So auch vereinigt es sich mit dem Phosphor zum Phosphorarsenik und mit vielen Metallen zu eigenen Metallgemischen, ja selbst mit dem Wasserstoffe zu einer gasförmigen Verbindung, dem Arsenikwasserstoffgase.

§. 79.

Prüfungsmethode des Arseniks auf mögliche Verunreinigungen.

Sollte der Fall eintreten, dass das Arsenik mit andern ihm äusserlich ähnlichen Stoffen verunreinigt wäre, und dadurch der Apotheker und Chemiker solches zu prüfen genöthigt würde, so dürfte dies leicht durchs Erhitzen einer Portion desselben an einem sichern, von Menschen entfernten Orte, bis zur völligen Verflüchtigung des Arseniks und Untersuchung des Rückstandes, auf die schon angezeigte und noch anzuzeigende Art geschehen können.

m) Vom Mangan.

(*Manganum.* Braunsteinmetall. Braunsteinkönig. Magnesium.)

§. 80.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das Mangan ist erst seit 1770 von Kaim und Winterl, auch späterhin von Gahn und Bergmann, im reguliniſchen Zustande dargestellt worden, obschon es weit länger im oxydirten Zustande, selbst schon von

Roger Baco im Anfange des 13ten Jahrhunderts, gekannt wurde.

M.s. *de metallis dubiis etc.* Viennae 1770. p. 48. Von der Blutlauge. Wien 1790. p. 49. Bergmann *opuscula II.* p. 201 u. 211. *De alchemia libellus, cui titulum fecit speculum alchemiae*, C. III. p. 614.

§. 81.

Von dessen Gewinnung und Darstellung im reinen Zustande.

Die Natur liefert bis jetzt das Mangan noch nicht im gediegenen Zustande, sondern immer mit Sauerstoff oder mit Schwefel verbunden; jedoch am häufigsten mit ersterem als graues, rothes und schwarzes Manganoxyd (Braunstein, Braunsteinerz, Graubraunsteinerz), und seltener mit letzterem als Manganglanz. Es ist Sache des Chemikers, es aus diesen Verbindungen rein darzustellen; denn der Pharmaceut hat, da er bis jetzt nur blos das oxydirte Mangan zu seinen Arbeiten anwendet, noch keine Veranlassung dazu gehabt. Wenn aber dies erst einmahl der Fall seyn sollte, so dürfte folgendes Verfahren nach John das beste seyn: Man nehme einen hessischen Schmelztiegel, streiche ihn mit kieselerdehaltiger Thonmasse aus, in welche so viel Kohlenpulver, als möglich, eingedrückt worden war, und lasse ihn völlig austrocknen. Jetzt nehme man, bis zum Verluft aller Säure, geglühetes, kohlenstofffaures, mehrere Mahle mit Oel gemengtes, und wieder, zur Zerstörung dieses, erhitztes graues Manganoxyd (Braunstein), stosse es mit etwas Oel zu einer festen Masse an, gebe ihr die Gestalt des untern Tiegelraumes, und lege sie in den Kohlentiegel. Diesen fülle man nun mit Kohlenpulver, gebe allmählig ½ Stunde lang mäfsiges Feuer, kütte hierauf einen Deckel auf, und bringe die Masse so noch 1½ Stunde in ein so heftiges Feuer vor das Gebläse, als der Tiegel nur immer zu ertragen vermag. Das Mangan wird man nun, durch Hülfe des

Kohlenſtoffs desoxydirt, in mehr oder weniger kleinen metalliſchen Körnern am Boden des Tiegels finden.

§. 82.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Mangans.

Das Mangan iſt ein weiſses, ins Graue ſpielendes, ſtark glänzendes, ſehr hartes, ſpröde, körniges, uneben brüchiges Metall, das an der Luft einen ganz eigenen, dem ſtinkenden Fett ganz ähnlichen, Geruch entwickelt. Nach dem Platin iſt es das ſtrengflüſſigſte Metall, denn es ſchmelzt erſt bey 160° Wedgewood. Es iſt nicht luftbeſtändig, ſondern verliert beynahe augenblicklich ſeinen Glanz und zerfällt zu einem weiſslich graugefärbten Oxyde, das nach und nach in ein braunrothes, braunes und zuletzt ſchwarzes, in Folge ſeiner groſsen Verwandtſchaft zum Sauerſtoff der Luft, übergeht. Das Waſſer wird dadurch ſehr leicht zerlegt, und das Metall zerfällt zu einem bräunlichen Oxyde. Man kennt bis jetzt fünf verſchiedene Verbindungen des Mangans mit Sauerſtoff, nämlich: ein grünes, ein weiſses, ein rothes, ein braunes und ein ſchwarzes Oxyd.

Fünfte Abtheilung.

Von den oxydirten metallischen Stoffen. (*Metalloxyde. Metallkalke. Metallgläser.*)

a) Von den Goldoxyden. (Goldkalk. *Aurum oxydatum.*)

§. 83.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Dass man das Gold schon zu Libav's Zeiten, welcher in der letzten Hälfte des 16ten und in der ersten des 17ten Jahrhunderts lebte, und vielleicht noch früher, im oxydirten oder verkalkten Zustande, durch Hülfe der Auflösung und Niederschlagung darzustellen gewusst habe, ergiebt sich aus dessen noch unten anzuführender Schrift. Ohne Zweifel aber war dies anfänglich nur in einem unreinen Zustande der Fall, und seine reinere Darstellung wurde wohl erst späterhin kennen gelernt. So zeigte Camus 1773, dass, wenn Goldplättchen zwischen zwey Glasplatten gelegt und ein elektrischer Funken durchgeleitet werde, man ein purpurrothes Oxyd des Goldes erhält. In neuern Zeiten hat man in der elektrischen Säule Volta's ein Mittel gefunden, besagtes Oxyd leichter darzustellen.

M. s. *Alchemia* B. II. Tr. I. C. 33. *de magisteriis* pag. 185. Ferner: Thomas Thomson's System der Chemie, aus dem Englischen übersetzt von Friedrich Wolf, 1. B. S. 126. 127.

§. 84.

Von der Gewinnung und Darſtellung des vollkommenen Goldoxyds im reinen Zuſtande.

Von den verſchiedenen bis jetzt bekannten Goldoxyden, welche das purpurrothe (unvollkommene) und das gelbe (vollkommene) ſind, intereſſirt den Pharmaceuten blos das gelbe oder vollkommene Goldoxyd, als Baſis des Knallgoldes, welches ſonſt häufig, jetzt aber nur ſehr ſelten als Arzneymittel gebraucht wurde. Das gelbe Goldoxyd wird folgender Maaſsen erhalten: Man übergieſse 1 Theil fein zerſchnittenes ganz reines Gold in einem geräumigen Medicinglaſe mit 4 Theilen reiner Salzſäure von 1,140 Eigenſchwere und reiner Salpeterſäure von 1,200 Eigenſchwere (Goldſcheidewaſſer), und ſtelle alles zum ruhigen Aufeinanderwirken eine Zeitlang hin. Sollte ſich hierdurch und unter Anwendung von etwas Wärme gegen das Ende der gegenſeitigen Einwirkung der genannten Stoffe, welches ſich durch das Aufhören der Entwickelung von ſalpeterſauren Dämpfen zu erkennen giebt, nicht alles Gold aufgelöſt haben, ſo gebe man nach Maaſsgabe des rückſtändigen unaufgelöſten Goldes noch 1 bis 2 Theile der angeführten Miſchung aus Salzſäure und Salpeterſäure hinzu, und verfahre wie vorhin. Iſt jetzt die Auflöſung des Goldes vollkommen bewirkt, ſo verdünne man ſie mit 10 bis 12 Theilen deſtillirten Waſſers, miſche hierauf eine Auflöſung von reinem Aetzkali, oder beſſer Aetzbaryt, keinesweges aber von Ammonium, ſo lange hinzu, bis das Alkali etwas vorſticht, welches ſich durchs Braunfärben des Gelbwurzelpapiers zu erkennen geben wird, und ſtelle alsdann das Gemiſch ruhig zum Abſondern des Goldoxyds bey Seite. Dieſe Abſonderung erfolgt, nach den Erfahrungen mehrerer Chemiker, oft ſehr langſam, erſt nach einigen Stunden, und in der Flüſſigkeit bleibt immer ein groſser Antheil Goldoxyd, wahrſcheinlich in einer Tripelverbindung

mit der Säure und dem zugesetzten Alkali, zurück. Der Niederschlag vom Goldoxyde, der anfangs gelb erscheint, wird während des Auswaschens und Trocknens schwarz, und ist dann nach Prouft eine Mischung aus dem gröfsten Theile reguliniſchen Goldes und einem geringern Antheile gelben Goldoxyds.

§. 85.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darstellung des gelben Goldoxyds.

Wenn Gold mit einem Gemische aus Salpetersäure und Salzsäure übergossen wird, so erfolgt die Auflösung des Goldes dadurch, dafs die Salzsäure durch einen Theil des Sauerstoffs der Salpetersäure in Chlorin (oxydirte Salzsäure) verwandelt wird, welche die Eigenschaft besitzt, dem Golde ihren Sauerstoff abzutreten, es dadurch in Goldoxyd zu verwandeln, es in diesem Zustande aufzulösen und sich damit zum salzsauren Goldoxyde, oder nach Davy unmittelbar zum Chloringolde zu verbinden. Während dieses erfolgt, entweicht die eines Theils Sauerstoffs durch die Salzsäure beraubte Salpetersäure in Gasform als Salpetergas, welches nicht nur das sich bey Auflösung des Goldes auf die angeführte Art zeigende Aufbrausen, sondern auch die rothen Dämpfe der salpetrigen Säure, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Berührung mit der atmosphärischen Luft bilden, bewirkt, und welche letzteren Erfolge besonders durch die sich bey der Auflösung entbindende Wärme befördert werden. Die so entstandene Verbindung des Goldes mit dem Chlorin, oder des Goldoxyds mit der Salzsäure, wird durch das zugesetzte Aetzkali oder Aetzbaryt zersetzt, indem die Salzsäure sich mit dem zugesetzten Kali oder Baryt zum salzsauren Kali oder Baryt, oder das Chlorin sich mit dem einen oder andern dieser Stoffe zum Chlorinkali oder Chlorinbaryt vereinigt, wodurch das Goldoxyd getrennt

wird, welches sich allmählig aus der Flüssigkeit niederschlägt, bis auf einen Antheil, der mit der Salzsäure und dem Kali oder dem Baryt eine Tripelverbindung macht und dadurch aufgelöst bleibt. Beym Auswaschen und Trocknen wird ein Theil des Goldoxyds durch den Einfluss des Lichts seines Sauerstoffs beraubt und das Gold wieder hergestellt; daher ist das Produkt der Arbeit ein Gemenge von reguliniſchem Golde und Goldoxyde. Das Ammonium darf deshalb nicht zur Niederschlagung des Goldoxyds angewendet werden, weil sich ein Theil davon mit diesem zum Knallgolde vereinigen würde.

§. 86.

Beschreibung der Eigenschaften des gelben oder vollkommenen Goldoxyds.

Es wird durch den Einfluss des Lichts allmählig reguliniſch wieder hergestellt, und bildet alsdann mit dem noch nicht wieder hergestellten ein dunkelbraunes Gemenge. Durch mässige Glühhitze wird es ohne Zusatz von kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen oder sonstigen dem Sauerstoff verwandten Stoffen ebenfalls und vollkommen reguliniſch wieder hergestellt, wodurch sein Sauerstoffgehalt als reines Gas entweicht. Mit Aetzammonium befeuchtet, geht es in Knallgold (*Aurum fulminans*) über. Mit sehr vielen Säuren vereinigt es sich zu Goldsalzen verschiedener Art, die im aufgelösten Zustande vermittelst Wasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas, Phosphor, Kohle, Zink, Eisen, Kupfer, grünen Eisenvitriol, die den Sauerstoff stärker als das Gold anziehen, zerlegt werden und das Gold reguliniſch fahren lassen. Das reine Goldoxyd soll nach Richter gegen 20 Procent Sauerstoff enthalten.

§. 87.

Prüfungsmethode des Goldoxyds auf mögliche Verunreinigungen.

Um ein Goldoxyd auf mögliche Verunreinigungen mit andern Stoffen zu prüfen, so darf man nur einen geringen Antheil davon in einem kleinen Schmelztiegel glühen. War das Goldoxyd rein, so wird es vollkommen reguliniſch hergeſtellt werden; enthielt es aber Kupfer-, Zinn- und andere Oxyde unedler Metalle, ſo werden dieſe unreducirt zurückbleiben, und werden ſich durchs Auflöſen in Salzſäure oder reiner Salpeterſäure leicht vom Golde, welches unaufgelöſt zurückbleibt, trennen, und auf die ſchon mehr angeführte Art darſtellen und prüfen laſſen. Sollte man Silber dabey vermuthen, ſo darf man das Goldoxyd nur mit Salzſäure digeriren, welche zwar das Goldoxyd, aber nicht das Silberoxyd auflöſen, ſondern ſich mit dieſem zum unauflöslichen ſalzſauren Silber vereinigen wird. Bey der Prüfung des Goldoxyds durchs Glühen muſs man jedoch ſehr behutſam ſeyn und es in kleinen Portionen vornehmen, weil das Goldoxyd durch die Länge der Zeit Ammonium aus der Luft könnte eingeſogen haben, und dadurch, wenigſtens zum Theil, in Knallgold verwandelt worden ſeyn.

b) Von den Silberoxyden.

(Silberkalk. *Argentum oxydatum.*)

§. 88.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Silber in oxyd- oder kalkförmigem Zuſtande darzuſtellen, ſcheint man vor Bergmann's und Lavoiſier's Zeiten, oder wenigſtens in der erſten Hälfte des 18ten Jahrhunderts, nicht gekannt zu haben; auch läſst es ſich nicht mit Beſtimmtheit angeben, welcher Chemiker zuerſt eines Silberoxyds oder Kalks gedenkt.

Prouſt verdanken wir ſeit 1806 die Kenntniſs von 2 Oxydationsſtufen des Silbers. Nach deſſen Angabe erſcheint es auf der einen als unvollkommenes Oxyd (Silberoxydul), bräunlich gefärbt, auf der andern als vollkommenes Oxyd (Silberoxyd), ſchmutzig bräunlich olivengrün.

M. ſ. deſſen Abhandlung: Thatſachen zur Geſchichte des Silbers, in Gehlen's Journal der Phyſik und Chemie, 1. Band S. 518—526, überſetzt aus dem *Journal de Phyſique etc.*, *Mars* 1806. T. LXII. pag. 211—224.

Ob es noch ein eiſenfarbenes überoxydirtes Silberoxyd gebe, wie Ritter will gefunden haben, und ob das beym Verbrennen des Silbers durch den elektriſchen Funken der Säule Volta's erhaltene grünliche Oxyd ein eigenes Oxyd des Silbers ſey, dies müſſen erſt mehrere Verſuche beſtimmt ausmitteln.

§. 89.

Von der Gewinnung und Darſtellung des vollkommenen Silberoxyds im reinen Zuſtande.

Von den im vorigen §. angeführten zwey Silberoxyden intereſſirt den Pharmaceuten bloſs das vollkommene oder bräunlich olivengrün gefärbte Silberoxyd, welches ſich am reinſten folgender Maaſsen bereiten läſst: Man übergieſse 1 Theil fein zerſtücktes reines vorzüglich kupferfreyes Silber mit 2 bis 3 Theilen mäſsig ſtarker reiner Salpeterſäure von 1,200 Eigenſchwere in einem geräumigen Mixturglaſe, und laſſe beide Stoffe zur gegenſeitigen Einwirkung und Auflöſung des Silbers einige Zeit ſtehen, indem man dabey die Auflöſung der Miſchung durchs Hinſtellen derſelben auf mäſsig erwärmten Sand noch beſchleunigen kann. Erfolgen keine rothen oder gelben Dämpfe mehr, ohngeachtet das Silber noch nicht völlig aufgelöſt iſt, ſo ſetze man nach Verhältniſs des unaufgelöſten Silbers noch ½ bis 1, oder auch 2 Theile derſelben Salpeterſäure hinzu und

verfahre wie vorhin, bis die Auflöfung des Silbers vollendet ift. Hierauf verdünne man fie mit 8 bis 12 Theilen deftillirten Waffers, fetze alsdann fo lange eine Auflöfung von Aetzkali (reine Aetzkalilauge), oder beffer von Aetzbaryt, auch Kalkwaffer hinzu, bis die Flüffigkeit etwas wenig alkalifch ift, und ftelle fie endlich bis zum ruhigen Abfondern des Silberoxyds bey Seite, welches bisweilen erft in mehreren Stunden, auch wohl erft in mehreren Tagen erfolgt. Ift die Abfonderung endlich gefchehen, fo giefse man die überftehende Flüffigkeit behutfam ab, wafche das rückftändige Silberoxyd noch einige Mahle mit Waffer aus, trockne es alsdann behutfam, und verwahre es gegen das Licht und die Luft, welches erftere desoxydirend darauf wirkt, und aus welchem letztern es mit der Zeit Ammonium anziehen und wenigftens zum Theil in Knallfilber verwandelt werden kann, befonders wenn die Luft, wo es fich aufbewahrt befindet, durch Ammonium ausdünftende thierifche Körper damit gefchwängert ift. Die zuerft nach der Fällung abgegoffene Flüffigkeit überfetze man mit etwas Salzfäure, wodurch eine Portion noch aufgelöft gebliebenen Silbers zum falzfauren Silber abgefchieden wird, welches zur Darftellung des Silbers daraus auf die oben §. 36. angeführte Art behandelt werden kann.

§. 90.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darftellung des vollkommenen Silberoxyds.

Wenn reines Silber mit reiner mäfsig ftarker Salpeterfäure in Berührung gefetzt wird, fo entreifst das Silber einem Theile der Salpeterfäure fo viel Sauerftoff, dafs es fich in vollkommenes Silberoxyd verwandelt, welches von einem andern Antheil unveränderter Salpeterfäure zum falpeterfauren Silberoxyd aufgelöft wird. Während deffen die Anziehung des Sauerftoffs eines Theils der Salpeterfäure erfolgt, fo entweicht die eines

Theils ihres Sauerſtoffs beraubte Salpeterſäure als Salpetergas, welches bey ſeinem Entweichen die Flüſſigkeit ſowohl zum Schäumen bringt, als auch beym Berühren mit der atmoſphäriſchen Luft, durch Anziehung von Sauerſtoff in ſalpetrige Säure verwandelt, rothe oder gelbe Dämpfe bildet. Beym Zuſatz des Kali's, des Baryts oder Kalks zur Auflöſung des ſalpeterſauren Silbers, tritt die Salpeterſäure an dieſe, und das Silberoxyd wird bis auf einen geringen Antheil ſich auszuſcheiden genöthigt. Aetzammonium darf deshalb nicht zur Fällung des Silberoxyds genommen werden, weil ſonſt gar leicht Knallſilber, ein fürchterlich zerſtörendes, höchſt leicht und aufs heftigſte, ſelbſt in ſehr kleinen Mengen und bey dem geringſten Druck verpuffendes Präparat, entſtehen könnte.

§. 91.

Beſchreibung der Eigenſchaften des vollkommenen Silberoxyds.

Das vollkommene Silberoxyd zeichnet ſich auſser ſeiner Farbe, auch noch durch folgende Eigenſchaften aus. In mäſsiger Glühhitze verliert es ohne irgend einen Zuſatz ſeinen Sauerſtoff und wird zu Silber reducirt. Mit beynahe allen Säuren verbindet es ſich zu Silberſalzen. Mit Ammonium übergoſſen entſteht das ſchon erwähnte und in ſeinen fürchterlichen Wirkungen beſchriebene Knallſilber, deſſen Bereitung und Behandlung, auch dieſer ſeiner fürchterlichen, ſo leicht herbeygeführt werdenden Wirkungen halber, die höchſte Behutſamkeit erfordert. Die Auflöſung deſſelben in Salpeterſäure fället die Lackmustinctur nicht zu einem blauen Lack. Kupfer, Queckſilber und grünes ſchwefelſaures Eiſen ſchlagen das Silber aus jener Auflöſung reguliniſch nieder, und auch das Licht wirkt desoxydirend auf das Silberoxyd. Nach Bucholz enthält es in 100 Theilen $90\frac{1}{3}\frac{9}{3}$ Silber und $9\frac{3}{3}$ Sauerſtoff, womit auch Prouſt's und Roſe's Angaben beynahe völlig übereinſtimmen.

§. 92.

Prüfung des Silberoxyds auf mögliche Verunreinigungen.

Um das Silberoxyd auf seine Reinheit zu prüfen, so kann es auf die §. 87. beym Goldoxyde angeführte Art behandelt werden. Erfolgt durchs Glühen eine vollkommene Reduction des Silbers, so ist es für rein von Beymischungen mit andern metallischen Stoffen zu halten. Im Gegentheile muss man auf die schon §. 40. beym Golde angeführte Art Beymischungen von Kupfer, Zinn, Bley und dergleichen zu entdecken suchen.

c) Von den Queckſilberoxyden.

(Queckſilberkalk. *Hydrargyrum oxydatum.*)

§. 93.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Man unterſcheidet bis jetzt vier verſchiedene Zuſtände der Oxydation des Queckſilbers, und nimmt dem zu Folge an: 1) ein graues Queckſilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum griſeum*, Protoxyd des Queckſilbers); 2) ein ſchwarzes Queckſilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum nigrum*, Deutoxyd des Queckſilbers); 3) ein gelbes Queckſilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum flavum*, Tritoxyd des Queckſilbers); 4) endlich ein rothes Queckſilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum rubrum*, Peroxyd des Queckſilbers). Von dieſen Oxyden ſind dem Pharmaceuten vorzüglich das ſchwarze und rothe wichtig; bey weitem weniger iſt dies der Fall mit dem grauen und gelben.

Das graue Queckſilberoxyd (*Aethiops mercurii per ſe*), welches nicht als Arzneymittel angewendet wird, ſondern nur bloſs bey der Bereitung mehrerer Arzneymittel vorkommt, und ſich dabey ſelbſt bildet, als z. B. bey der Bereitung der grauen Mercurial- oder Queckſilberſalbe (*Unguentum hydrargyri cinereum*), bey der

des *Mercurii alcalisati*, *tartarisati*, *sacchárati* und noch einigen andern Arzneymitteln, dessen Existenz jedoch Vogel läugnet, hingegen vielmehr annimmt, dass der dafür gehaltene Stoff ein blosses höchst fein zertheiltes reguliniſches Queckſilber ſey, wurde zuerſt von Boerhaave, der in der erſten Hälfte des 18ten Jahrhunderts vorzüglich wirkte; durch anhaltendes Schütteln des Queckſilbers in einem Glaſe mit atmoſphäriſcher Luft dargeſtellt.

M. ſ. philoſophiſche Transactionen B. XXXVIII. 1755. und deſſen *Diſſ. duae de mercurio in ſuo opuſculo* pag. 129.

Das eigentliche ſchwarze Queckſilberoxyd ſcheint Saunder zuerſt um's J. 1776 dargeſtellt zu haben.

M. ſ. deſſen Abhandlung: Sammlung auserleſener Abhandlungen zum Gebrauch für praktiſche Aerzte, B. III. 1776. Stück 3.

Seine Bereitung wurde auf eine etwas ſicherere Weiſe von Moskat 1797 gelehrt.

M. ſ. Hartenkeil's mediciniſch-chirurgiſche Zeitung 1797. N. 56. S. 15.

Im J. 1786 lehrte Hahnemann die Darſtellung eines andern ſchwarzen Queckſilberoxyds, das er auflösliches Queckſilber nannte. Bey ſeiner Bereitung beſteht das Weſentlichſte in der Darſtellung eines ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls durch Behandeln des reinen Queckſilbers in der Kälte mit mäſsig ſtarker Salpeterſäure, Auflöſung des durch Kryſtalliſiren erhaltenen Salzes in einer hinreichenden Menge deſtillirten Waſſers, behutſamen Zuſatz von reinem flüſſigen Aetzammonium, ſo lange als noch ein ſchwarzer Niederſchlag erfolgt, und gehöriges Ausſüſsen und behutſames Trocknen des erhaltenen ſchwarzen Niederſchlags im Schatten und in trockner Luft.

M. ſ. deſſen Abhandlung 1) in Baldinger's neuem Magazin für Aerzte, B. XI. 1789. Stück 5. Abhandlung III. 2) in den chem. Annalen 1790. B. II. St. 7. S. 22—28.

Da die Vorschriften zu diesem Verfahren, besonders die anfangs mitgetheilten, eines Theils zu unsicher und unbestimmt, andern Theils zu weitschweifig und daher wenig vortheilhaft waren, so beschäftigten sich mit der Verbesserung derselben viele Chemiker, als: Göttling, Hecker, Fischer, Gren, Hermbstädt, Trommsdorff, Rose; Bucholz, Schulze und mehrere andere. Unter den hieraus sich ergebenden bessern Vorschriften war die von Schulze (1802) gegebene die beste, welche bey richtiger Anwendung immer ein richtiges Resultat zu geben schien. Zu Folge derselben sollte man 1 Theil concentrirter Salpetersäure mit 4 Theilen destillirten Wassers mischen, und in einem enghalsigen Kolben mit 4 Theilen Queckssilber in Berührung setzen, dieses Gemisch auf warmen Sand stellen und bey einer Temperatur von 120 bis 140° Fahrenheit so lange erhalten, bis keine merkliche Einwirkung der Säure auf das Queckssilber mehr zu bemerken wäre. Hierauf sollte die Wärme des Sandbades auf 200 bis 210° Fahrenheit erhöhet, in diesen Graden 3 bis 4 Stunden erhalten, alsdann aber bis zum Sieden verstärkt, damit wieder $\frac{1}{2}$ Stunde angehalten und endlich die Auflösung noch siedend heiss in ein Gefäss mit 50 Theilen destillirten Wassers gegeben und durchs Umrühren vereinigt werden. Wenn während des Siedens zu viel Wasser verdampft wäre, so dass sich etwas salpetersaures Queckssilber auszuscheiden anfinge, so sollte sogleich durch Zusatz von etwas siedendem Wasser die fernere Ausscheidung von Queckssilbersalz verhindert werden. Aus der verdünnten, durchs Filtriren von der geringen Portion unaufgelöften Queckssilbers befreyeten, Auflösung sollte man nun nach und nach mit flüssigem Aetzammonium einen schwarzen Niederschlag fällen, und so lange damit fortfahren, bis solcher nicht mehr schwarz erscheine u. s. f.

M. s. Scherer's allgemeines Journal der Chemie, VIII. St. 4. 1802. S. 464—469.

Bucholz, der 1806 dieſes Verfahren Schulzens prüfte, fand, daſs es, ohngeachtet ſeiner Vorzüge vor den übrigen, doch nicht, wie Schulze anführt, einen durchaus ſchwarzen Niederſchlag liefere, und daſs es überhaupt ſowohl nie ein immer gleiches Reſultat gebe, als auch noch zu umſtändlich und zu wenig vortheilhaft ſey, und daher wohl noch einer Verbeſſerung bedürfe.

M. ſ. Berliniſches Jahrbuch für die Pharmacie, 1806. S. 207 — 255.

Späterhin mittelte nun Bucholz 1810 ſelbſt ein Verfahren aus, das ſchwarze auflösliche Queckſilber Hahnemann's auf die möglichſt vortheilhafte und beſte Art und von der beſten Beſchaffenheit zu erhalten, welches das unten angeführte iſt.

M. ſ. deſſen Abhandlung in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 19ten Bandes 1ſtes St. S. 32 — 44.

Mit dieſem auflöslichen Queckſilber Hahnemann's kommt in etwas der früher bekannt gewordene Blackſche Queckſilberniederſchlag überein, welcher die Veranlaſſung zur Entdeckung des erſtern gab.

Auf die Gegenwart eines gelben Queckſilberoxyds in manchen Queckſilberſalzen hat in neuern Zeiten Thomſon aufmerkſam gemacht.

Das rothe Queckſilberoxyd, welches man durchs Zerſtören des ſalpeterſauren Queckſilbers in der Hitze erhält, führte der berühmte Lull aus Palma auf der Inſel Majorka in der letzten Hälfte des 13ten Jahrhunderts bereits als bekannt an.

M. ſ. deſſen *Experimenta nova* XVI. bey Manget S. 855.

Auch das rothe Queckſilberoxyd, welches durch bloſses Erhitzen des Queckſilbers beym Zutritt der Luft ohne Zuſatz von Salpeterſäure erhalten wird, wurde

von Boyle schon gegen Ende des 17ten Jahrhunderts als bekannt angeführt.

M. s. dessen Werke *of the mechanical origin of corrosiv and corrosibility*. Exper. III. Works, B. III. S. 651.

Viele Chemiker bemüheten sich in der Folge, das rothe Queckſilberoxyd, sowohl das für sich bereitete, als auch das mit Salpeterſäure bereitete, vortheilhafter darzuſtellen. Unter diesen war in neuern Zeiten van Mons, welcher 1799 vorzüglich darauf aufmerksam machte, dass bey der gewöhnlichen Bereitungsart des rothen Queckſilberoxyds aus dem salpeterſauren Queckſilber zu viel Säure unbenutzt verloren gehe, welche wohl zur Umwandlung von noch mehr Queckſilber in Oxyd verwendet werden könnte.

M. s. Scherer's allgemeines Journal der Chemie, 2. Bd. 1799. S. 742—745.

Fiſcher zeigte sich hierauf aufmerksam und mittelte 1802 ein Verfahren aus, wodurch nicht nur die Hälfte Salpeterſäure geſpart, sondern auch die Retorte erhalten und das Oxyd als feines Pulver dargeſtellt wird.

M. s. Scherer's allgemeines Journal der Chemie, 8. Bd. 1802. S. 54—55.

Lichtenberg beſtätigte nicht nur diese Angabe Fiſcher's 1803, sondern beleuchtete auch diesen Gegenſtand genauer.

Am e. a. O. 10. Bd. 1805. S. 497—511.

§. 99.

Beſte Bereitungsart des ſogenannten Hahnemanniſchen auflöslichen Queckſilbers.

Das Hahnemanniſche auflösliche Queckſilber (*Mercurius ſolubilis H., Hydrargyrum oxydulatum nigrum*, schwarzes Queckſilberoxydul, schwarzes Queckſilberoxydulat mit einer dreyfachen Verbindung von

von Ammonium, Salpeterſäure und Queckſilber gemengt) wird, nach Bucholz Vorſchrift, am ſicherſten und beſten, wie folgt, bereitet: Man ſetze 2 Unzen reine durch Rectification von Salzſäure und Schwefelſäure, auf die unten gehörigen Orts angeführte Art, befreyete Salpeterſäure von 1,230 Eigenſchwere mit $2\frac{1}{2}$ Unzen reinen rectificirten Queckſilbers, oder von beiden Stoffen im gleichen Verhältniſſe gröſsere Mengen, in einem 8 Unzen, oder nach Verhältniſs der zu behandelnden gröſsern Menge Materialien, mehr Waſſer zu halten fähigen Mixturglaſe oder Kölbchen in Berührung, und ſtelle das Ganze zur Verſtärkung der gegenſeitigen Auflöſung auf mäſsig erwärmten Sand, der im Verhältniſs der ſchwächer werdenden gegenſeitigen Einwirkung allmählig etwas mehr erwärmt werden muſs. Iſt durch dieſes Verfahren die gröſsere Menge des Queckſilbers aufgelöſt, und nun der Zeitpunkt eingetreten, wo das Entwickeln von Salpetergas aufgehört hat, und daraus folglich auf kein ferneres gegenſeitiges Einwirken der Stoffe mehr zu ſchlieſsen iſt, ſo laſſe man alles noch einige Zeit mäſsig bis faſt ans Sieden erhitzt mit einander bis zu dem Zeitpunkte in Berührung, wo ſich das Queckſilber nicht merklich mehr verringert; hierauf bringe man das Ganze durch ferneres Erhitzen, am beſten zuletzt, in eine porcellanene oder wohl glaſurirte irdene Schale ausgegoſſen, unter anhaltendem Umrühren zur Trockne. Das ſich jetzt noch ausſcheidende Queckſilber wird bey Anwendung der obigen Menge gegen 2 Drachmen betragen, wenn während der Arbeit ſich kein gelber Salpeterturpeth gebildet hatte, in welchem Falle auch wohl ſämmtliches Queckſilber verſchwunden ſeyn kann. Man reibe nun das noch reguliniſch zugegen ſeyende Queckſilber mit der halb trocknen Salzmaſſe mäſsig erwärmt in Form eines dicken Breyes, durch etwas Waſſer verſetzt, etwa eine halbe bis eine Stunde, bis es völlig verſchwunden iſt. Oder wenn kein reguliniſches Queckſilber nach dem Verdunſten der

Salzmaſſe mehr zugegen war, ſo verfahre man auf die ſo eben angezeigte Art mit ½ Unze friſch hinzugeſetzten Queckſilbers. Nach hinreichendem Reiben des beſchriebenen Gemenges ſetze man es im fein gepülverten Zuſtande mit 12 Unzen und bey einer gröſsern Menge behandelter Materialien mit einer verhältniſsmäſsig gröſsern Menge deſtillirten Waſſers in einem Arzneyglaſe in Berührung, ſchüttele alles tüchtig um und erwärme es faſt bis zum Sieden. Wird etwas von der dadurch entſtandenen, über dem unaufgelöſten Salze ſtehenden, Auflöſung durch reines ätzendes Kali nicht röthlich oder braunroth, ſondern rein ſchwarz niedergeſchlagen, ſo enthält ſie kein ſalpeterſaures Queckſilberoxyd mehr, ſondern alles iſt, dem Zwecke dieſer bisherigen Arbeit gemäſs, in ſalpeterſaures Queckſilberoxydul verwandelt. Man tröpfele nun zu der heiſsen Flüſſigkeit zur Bewirkung der Auflöſung des noch unaufgelöſten Queckſilberſalzes allmählig reine Salpeterſäure unter lebhaftem Umſchütteln mit der Vorſicht hinzu, daſs nicht mehr freye Säure hinzukomme, als eben zur Auflöſung der Salzmaſſe nöthig iſt. Man wird dazu bey der angeführten Menge von Stoffen ½ Unze, höchſtens 6 Drachmen, und, wenn ſich Salpeterturpeth gebildet hätte, und folglich auch mehr Queckſilberſalz nach dem angeführten gebildet worden wäre, 1 Unze reiner Salpeterſäure von den oben angeführten Eigenſchaften nöthig haben. Endlich ſondere man durch ruhiges Stehen und behutſames Abgieſsen die Auflöſung von dem unveränderten Queckſilber, welches 30 bis 40 Gran, oder, wenn ½ Unze friſches Queckſilber hinzugefügt worden iſt, 90 bis 100 Gran betragen wird, ab. Die auf eben angezeigte Art bereitete Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul gieſse man nun in ein geräumiges gläſernes Gefäſs (Kolben oder Vorlage), worin ſich 12 bis 16 Pfund deſtillirtes oder reines Regenwaſſer befinden, und gebe nun allmählig und behutſam unter öfterem Umſchütteln ſo lange flüſſiges Aetzammonium hinzu,

bis sich entweder ein weifslicher Niederschlag auszuscheiden anfängt, oder, um sicherer zu gehen, damit der Niederschlag nicht zu hell ausfalle, nur so lange, bis etwas der filtrirten Flüssigkeit mit Aetzammonium keinen gehörig dunkeln Niederschlag mehr bildet. Man wird hierzu bey der angegebenen Menge Materialien 1½, höchstens 2 Unzen, und im Fall sich beym Verdunsten der Salzmasse Salpeterturpeth gebildet hätte, 2 bis höchstens 2 Unzen und 2 Drachmen eines solchen flüssigen Aetammoniums bedürfen, desgleichen man nach der von mir im Apothekeralmanach für 1805 S. 20 u. f. mitgetheilten und unten gehörigen Orts angeführten Vorschrift erhält.

Um zu verhüten, dafs das Aetzammonium hierbey nicht zu desoxydirend auf den Theil der Queckfilberauflösung wirke, mit welchem es zunächst in Berührung kommt, und nicht zu viel Oxyd selbst zum reguliniſchen Queckfilber dadurch wieder herstelle, wie es immer der Fall unter diesen Umständen zu seyn scheint (wenigstens spricht dafür die sich dabey bildende metallische Haut, womit sich die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt), so thut man sehr wohl, die bestimmte Menge Aetzammonium vor der Anwendung zum Niederschlagen mit 8 bis 12 Mahl so viel destillirtem Wasser zu vermischen. Der von der überstehenden Salzflüssigkeit durchs Abgiefsen und durch zweymahliges, mit 12 bis 18 Mahl so viel destillirtem Wasser als er selbst beträgt, veranstaltetes Auswaschen befreyete Niederschlag, wird nun auf ein sauberes Filter gesammelt, durch wiederholt umgeschlagenes Fliespapier und gelinden Druck vom gröfsten Theile der anhängenden Feuchtigkeit befreyt und hierauf, wo möglich, nur in trockner Luft oder doch nur in sehr mäfsiger Wärme getrocknet. Der auf die beschriebene Art von den angeführten Materialien erhaltene schön - grauschwarze Niederschlag wird 1¾ bis 2 Unzen und ½ Drachme betragen. Aus der abgegossenen Flüssigkeit läfst sich noch durch fernern Zusatz von Aetzam-

monium ein hellgrauer, zu andern Zwecken zu benutzender und gegen 6 Drachmen betragender, Niederschlag ausscheiden.

§. 95.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorstehender Bereitungsart des Hahnemannischen auflöslichen Queckfilbers.

Um ein vollkommen von salpetersaurem Queckfilberoxyd befreyetes salpetersaures Queckfilberoxydul darzustellen, worauf es zum Gelingen der Bereitung des Hahnemannischen auflöslichen Queckfilbers hauptsächlich ankommt, wurde von Hahnemann und vielen andern Chemikern die Auflösung des Queckfilbers in der Salpetersäure in der Kälte zu bewirken vorgeschrieben: ein Verfahren, das eben so wenig vortheilhaft ist, als es langweilig war. Andere, worunter besonders Schulze, glaubten, den Zweck, ein reines salpetersaures Queckfilberoxydul darzustellen, dadurch zu erreichen, wenn sie durch allmählig steigende Wärme das Queckfilber mit Salpetersäure in Verbindung setzten, und einen Antheil sich dabey gebildet habendes salpetersaures Queckfilberoxyd durch Behandlung der Auflösung mit der überschüssigen Menge Queckfilber in der Wärme durch Theilung des Sauerstoffs in salpetersaures Queckfilberoxydul zurück führten: allein nicht zu erwägen, dass jener Zweck durch letzteres Verfahren nur selten vollkommen erreicht wird, so tritt dabey auch noch der unangenehme Umstand ein, dass sich während des Erhitzens der Auflösung des salpetersauren Queckfilbers in den mehresten Fällen schon Queckfilbersalz absondert, ehe noch die Verwandlung des Queckfilberoxyds in Queckfilberoxydul vollendet ist, wodurch der Vollendung der Arbeit Hindernisse in den Weg gelegt werden, und dass ferner beym Vermischen einer beschriebener Maasen dargestellten Auflösung mit destillirtem Wasser sich der gröste Theil des aufgelöften salpetersauren Queckfilberoxyduls wieder abscheidet. Bey der eben

angegebenen Bucholzischen Bereitungsart des auflöslichen Queckfilbers hingegen wird der Zweck, ein falpeterfaures Queckfilberoxydul darzuftellen, ohne jene Unficherheiten und Umftändlichkeiten, die fich bey den ältern angeführten Verfahrungsarten vorfinden, immer ficher erreicht. Der Vorgang dabey ift folgender: Durch das ftufenweife fteigende Erwärmen und Verdunften der Salzmaffe bis zur Trockne wird verhindert, dafs fich nicht zu viel falpeterfaures Queckfilberoxyd anfangs bildet, fo wie durch das Reiben der gebildeten Salzmaffe mit reguliniſchem Queckfilber bezweckt wird, einen Antheil von etwas fich doch gebildet habendem falpeterfauren Queckfilberoxyde durch Vertheilung des Sauerftoffs zum falpeterfauren Queckfilberoxydul zurück zu führen, welches auf diefem Wege leichter und ficherer, als auf dem oben berührten ältern erfolgt. Da die entftandene Salzmaffe in reinem Waffer nur zum Theil auflöslich ift, weil fie in Verbindung mit diefem eine Zerlegung erleidet; indem ein Theil Oxydul mit Ueberfchufs an Säure aufgelöft wird, ein anderer Theil Oxydul hingegen mit weniger Säure verbunden unaufgelöft zu Boden fällt, fo wird durch allmähligen Zufatz von Salpeterfäure die fämmtliche Salzmaffe in Waffer auflöslich gemacht, wobey die grofse Verdünnung mit Waffer verhindert, dafs das Queckfilberoxydul durch die zugefetzte Salpeterfäure wieder, wenigftens zum Theil, in Queckfilberoxyd verwandelt wird. Die ftarke Verdünnung mit Waffer macht es ferner leicht möglich, durch allmähliges Hinzutröpfeln des Aetzammoniums einen fchwarzen Niederfchlag zu erhalten, der nicht zu viel von der weifsen Tripelverbindung enthält, welche bey gehöriger Verdünnung gröfstentheils zuletzt wegen ihrer gröfsern Auflöslichkeit niederfällt. Die möglichfte Entfernung der Flüffigkeit vom Niederfchlage durchs Einfchlagen in Löfchpapier ift deshalb nöthig, damit man eines Theils nicht zu viel Wärme zur völligen Austrocknung deffelben anzuwenden nöthig hat,

andern Theils ſolcher in gleicher Abſicht nicht zu lange der Luft ausgeſetzt bleibe; weil er in beiden Fällen eine Veränderung erleidet, und ſeine ſchwarze Farbe leicht mit einer grauen vertauſcht. Uebrigens ſcheint folgender Vorgang bey der allmähligen Zumiſchung des Ammoniums zu einer Auflöſung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls Statt zu finden: So wie 1 Theil des Ammoniums zugemiſcht wird, ſo verbindet er ſich mit einem Antheil der Säure des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls zum ſalpeterſauren Ammonium, wodurch ein Antheil ſchwarzes Queckſilberoxydul, der mit Salpeterſäure, die an das Ammonium getreten iſt, vorher verbunden war, ausgeſchieden wird; zugleich verbindet ſich das entſtandene ſalpeterſaure Ammonium mit einem andern Antheil von Oxydul zu der dreyfachen weiſsen Verbindung, die, wenn die Auflöſung genug mit Waſſer verdünnt iſt, anfangs wenigſtens gröſstentheils, aufgelöſt bleibt; ſo wie die Hinzufügung des Ammoniums fortgeſetzt wird, ſo vermehrt ſich auch jene dreyfache Verbindung, und die Auflöſung wird immer mehr damit geſättigt, und mit dieſer Sättigung vermehrt ſich auch ſtufenweiſe das Beſtreben derſelben, ſich auszuſcheiden, welches Beſtreben verurſacht, daſs beym fortgeſetzten Niederſchlagen des ſchwarzen Oxyduls durch Ammonium, immer mehr von der dreyfachen Verbindung mit niederfällt, und die Farbe des Niederſchlags heller macht, ſo daſs endlich ein Zeitpunkt eintritt, wo faſt reiner weiſser Niederſchlag erfolgt. Hieraus wird klar, daſs die Abſonderung des ſchwarzen Queckſilberoxyduls von der weiſsen Tripelverbindung um ſo ſchwieriger iſt, je weniger die Auflöſung verdünnt war, und daſs, würde man die Queckſilberauflöſung mit einer ſo ungeheuren Menge Waſſer verdünnen, daſs ſie hinreichend wäre, die ſich bildende dreyfache Verbindung von ammoniumhaltigem ſalpeterſauren Queckſilberoxydul aufgelöſt zu halten, ſich auch das ſchwarze Queckſilberoxydul völlig rein durch Ammo-

nium ausscheiden liefse; welches aber eines Theils zu kostspielig, andern Theils, wegen der dazu nöthigen ungeheuer grofsen Gefäfse, bey Bearbeitung von grö-fsern Mengen der angeführten Stoffe unmöglich seyn würde.

§. 96.

Beschreibung der Eigenschaften des reinen Hahnemannischen auflöslichen Queckfilbers.

Das Hahnemannische auflösliche Queckfilber stellt, wenn es gehörig bereitet worden ist, ein dunkelsammtschwarzes, fein anzufühlendes Pulver dar, aus welchem sich beym Reiben in der flachen Hand einige Queckfilberkügelchen, wenigstens in etwas befeuchtetem Zustande, ausscheiden lassen. In verschlossenen Gefäfsen gehörig erhitzt, verflüchtigt es sich vollkommen, ohne einen Sublimat zu geben, oder einen Rückstand zu hinterlassen. Mit mäfsig starker Salpeterfäure etwas erhitzt, läfst es die weifse Tripelverbindung aus Salpeterfäure, Ammonium und Queckfilberoxydul zurück, welche es immer mehr oder weniger enthält, aber nie in so grofser Menge enthalten darf, dafs es dadurch zu hell an Farbe ausfällt. Beym Reiben mit Kalk oder Aetzkali entwickelt es etwas Ammonium, welches von der Zerlegung jener eben erwähnten Tripelverbindung herrührt. Beym Erwärmen mit etwas Schwefelfäure entwickelt es salpeterfaure Dämpfe. In warmer mäfsig starker Essigfäure löst es sich bey einem gehörigen Verhältnifs beider bis auf wenige Queckfilberkügelchen auf, und aus der Auflösung fällt beym Erkalten essigfaures Queckfilberoxydul nieder. Aus allem diesen folgt, dafs das auf das beste bereitete auflösliche Queckfilber Hahnemann's immer ein inniges Gemenge aus schwarzem Queckfilberoxydul, einer weifsen dreyfachen Verbindung aus Salpeterfäure, Ammonium und Queckfilberoxydul, und aus etwas regulinischem Queckfilber sey.

§. 97.

Prüfung des Hahnemannischen auflöslichen Queckfilbers auf mögliche Verunreinigungen und Verfälschungen.

Mögliche Verfälschungen oder Verunreinigungen des auflöslichen Queckfilbers Hahnemann's könnten seyn: 1) wenn dies Präparat zu viel von der dreyfachen Verbindung enthielte, so dafs es sich dadurch der Beschaffenheit des Black'schen Queckfilbers entweder näherte, oder es selbst wäre; 2) wenn anstatt eines feinen, reinen, schwarzen Queckfilberoxyduls, ein durch Behandlung mit Aetzkali aus salzsaurem Queckfilberoxydule (*Mercurius dulcis*) geschiedenes angewendet würde; 3) wenn es mit schwarzem Schwefelqueckfilber (Queckfilbermohr, *Aethiops mineralis*) vermengt vorkäme, oder dieses ganz dafür gegeben würde; 4) wenn es in seiner Mischung salzsaures Queckfilberoxydul enthielte, welches der Fall seyn könnte, wenn entweder zur Niederschlagung des auflöslichen Queckfilbers Hahnemann's ein salzsäurehaltiges Aetzammonium angewendet oder dieses Präparat überhaupt dadurch dargestellt worden wäre, dafs man das versüfste Queckfilber durch Aetzammonium - oder Aetzkaliflüssigkeit zerlegt hätte, welches stets nur unvollkommen erfolgt. Die erste Verfälschung würde ausser durch die blafsgraue Farbe durch den zu grofsen Rückstand der weifsen dreyfachen Verbindung beym Sieden mit reiner Salpetersäure zu erkennen seyn. Die zweyte Verfälschung würde sich dadurch entdecken lassen, wenn beym Sieden mit genugsamer reiner Salpetersäure kein Rückstand bliebe, welches der Fall bey gleicher Behandlung des ächten Präparats ist. Die dritte Verfälschung würde sich dadurch entdecken lassen, wenn beym Erhitzen desselben im glühenden Tiegel Schwefeldämpfe sich erzeugten, oder beym Sublimiren in verschlossenen Gefäfsen sich ein röthlicher oder auch ein schwärzlicher Sublimat von Zinnober darstellte. Was endlich die vierte Verfäl-

ſchung oder Verunreinigung betrifft, ſo würde ſich dieſe auch auf die zuletzt angeführte Art durch Sublimation, aus einem weiſsen Sublimat von ſalzſaurem Queckſilberoxydul erweiſen laſſen.

§. 98.

Beſte Bereitungsart des grauen Queckſilberoxyds Black's.

Um das graue Queckſilberoxyd Black's (grauer Queckſilberkalk, *Mercurius cinereus Blackii*), das ein Gemenge von Queckſilberoxydul, kohlenſtoffſaurem Queckſilberoxydul und der dreyfachen Verbindung aus Salpeterſäure, Ammonium und Queckſilberoxydul iſt, am beſten zu gewinnen, ſo verfährt man wie folgt: Man verfertige ſich auf die in §. 94. angeführte Art ein reines von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyde und überflüſſiger Salpeterſäure befreyetes, ſalpeterſaures Queckſilberoxydul, verſetze es auf dieſelbe dort ebenfalls angeführte Art in den Zuſtand der Auflöſung, verdünne aber die Auflöſung nur mit halb, oder dem 4ten Theil ſo viel deſtillirtem Waſſer, als dort angeführt worden, und ſetze nun ſo lange eine Auflöſung von kohlenſtoffſaurem Ammonium hinzu, als noch ein weiſser Niederſchlag entſteht. Dieſen Niederſchlag ſondere man durch ruhiges Stehen und Abgieſsen von der ſalzigen Flüſſigkeit ab, waſche ihn noch zu 2 bis 3 wiederholten Mahlen mit 12 bis 16 Mahl ſo viel als er beträgt deſtillirtem Waſſer aus, und trockne ihn an der Luft, oder bey ſehr mäſsiger Wärme.

§. 99.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Bereitung des grauen Queckſilberoxyds Black's.

Durch mäſsiges und ſteigendes Erhitzen mit verdünnter Salpeterſäure wird anfangs die Bildung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul bezweckt, und die Erzeugung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyde erſchwert. Sollte ſich dennoch etwas des letztern erzeugt haben,

so wird durch das Reiben der Salzmasse in etwas feuchtem erwärmten Zustande mit lebendigem Queckſilber die Zurückführung deſſelben in den Zuſtand des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls durch Vertheilung des Sauerſtoffs bewirkt. Die durch Hülfe von etwas freyer Salpeterſäure in Waſſer bewirkte Auflöſung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls erleidet nun durch allmähliges Zuſetzen des kohlenſtofffauren Ammoniums folgende Veränderung: Das Ammonium verbindet ſich mit der Salpeterſäure zum ſalpeterſauren Ammonium, das Queckſilberoxydul wird folglich ausgeſchieden und verbindet ſich im gleichen Moment mit der frey werdenden Kohlenſtoffſäure, die vorher mit dem Ammonium verbunden war; da dieſe nicht ſämmtliches Queckſilberoxydul ſättigen kann, ſo ſchlägt ſich ein Theil als ſchwarzes Oxydul mit nieder, während deſſen ſich auch ein Antheil der dreyfachen Verbindung, welche ſich durch Vereinigung des entſtandenen ſalpeterſauren Ammoniums mit einem Antheil Queckſilberoxydul erzeugte, alsdann wenigſtens ausſcheidet, wenn die Flüſſigkeit ſchon damit geſättigt iſt. Um dieſen Sättigungspunkt eher herbey zu führen, damit nicht zu viel von der dreyfachen Verbindung, als einem Hauptbeſtandtheile des zu erhaltenden Präparats, verloren gehe, iſt aber eine geringere Verdünnung als bey der Bereitung des Hahnemanniſchen Queckſilbers nöthig. Durchs Auswaſchen u. ſ. w. werden die fremdartigen ſalzigen Theile vom Niederſchlage geſchieden.

§. 100.

Beſchreibung der Eigenſchaften des reinen grauen Queckſilberoxyds Black's.

Dieſes Präparat unterſcheidet ſich der innern Miſchung nach vom auflöslichen Queckſilber Hahnemann's bloſs darin, daſs es weniger ſchwarzes Queckſilberoxydul, weit mehr von der dreyfachen Verbin-

dung und einen Antheil kohlenſtofffaures Queckſilberoxydul enthält. Es kommt daher mit letzterem in ſeinen mehreſten Eigenſchaften überein und unterſcheidet ſich nur von ihm durch ſeine hellgraue Farbe, ſein Aufbrauſen mit Salpeterſäure und die geringere Menge bisweilen ſelbſt fehlenden Queckſilberkügelchen, welche ſich beym Reiben im feuchten Zuſtande daraus darſtellen laſſen.

§. 101.

Prüfung des grauen Queckſilberoxyds Black's auf mögliche Verfälſchungen oder Verunreinigungen.

Von Verfälſchungen und Verunreinigungen dürfte wohl nur die oben §. 97. bey der Prüfung des Hahnemann iſchen auflöslichen Queckſilbers als die vierte angegebene bey unſerm Präparate vorfallen, und ſolche auf die dort angeführte Art zu entdecken ſeyn. Sollte man noch Urſache zu einem Verdacht auf eine der noch am angezeigten Orte bey jenem Präparate als möglich angeführten vier Verfälſchungen oder Verunreinigungen haben, ſo kann man ſich davon auf dieſelben dort beſchriebenen Verfahrungsarten überzeugen.

§. 102.

Beſte Bereitungsart des Saunder'ſchen ſchwarzen Queckſilberoxyduls.

Die beſte Art, um das ſchwarze Queckſilberoxydul Saunder's (Saunder's ſchwarzer Queckſilberkalk, *Mercurius praecipitatus niger Saunderi*, *Hydrargyrum oxydulatum nigrum*) zu bereiten, iſt wohl folgende: Ein Theil fein präparirtes chloriniges Queckſilber (ſalzſaures Queckſilberoxydul, *Mercurius dulcis*), wozu man am beſten das nach Scheele's Art durch Niederſchlagung erhaltene anwenden kann, übergieſse man in einem Gläschen mit 4 Theilen concentrirtem Aetzammonium und ſchüttele das

Ganze abwechselnd einige Stunden, ohne es zu erwärmen. Sollte sich die Farbe beym fortgesetzten Schütteln nicht mehr verändern, das Pulver aber noch keine genugsame dunkle Farbe und feine lockere Beschaffenheit besitzen, so setze man nach Umständen noch 2 bis 3 Theile Ammonium hinzu, nachdem vorher die erste ammonialische Flüssigkeit abgegossen worden, und verfahre mit Schütteln wie vorhin. Das bräunlichschwarze, auch grauschwarze Queckssilberoxyd sondere man nun durch ruhiges Stehen, behutsames Abgiessen und zwey- bis dreymahliges Abwaschen, jedes Mahl mit 8 bis 12 Theilen Wasser, von den salzigen Theilen ab, bringe es auf ein Filter und trockne es im Schatten und bey mäfsiger Wärme.

§. 103.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorstehender Bereitung des schwarzen Queckssilberoxyds Saunder's.

Wenn reines flüssiges Aetzammonium mit dem salzsauren Queckssilberoxydule in Berührung gesetzt wird, so zieht es die Salzsäure des letztern Salzes an, bildet damit salzsaures Ammonium (Salmiak) und das schwarze Queckssilberoxydul fällt wegen seiner Schwere und Unauflöslichkeit gröfstentheils nieder. Kalt mufs die Behandlung des chlorinigen Queckssilbers (salzsauren Queckssilberoxyduls) mit Aetzammonium deshalb geschehen, damit nicht ein zu grofser Antheil Oxydul durch den desoxydirenden Einfluss des Wasserstoffs und Stickstoffs des Ammoniums seines Sauerstoffs beraubt und völlig zu regulinischem Queckssilber hergestellt werde; da selbst das mit dieser Vorsicht bereitete schwarze Queckssilberoxydul einen geringen Antheil von regulinischem Queckssilber in seiner Mischung enthält, und dies bey Anwendung von Wärme in einem bey weitem höhern Grade der Fall seyn würde.

§. 104.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Saunder'ſchen ſchwarzen Queckſilberoxyduls.

Das Queckſilberoxydul Saunder's beſitzt eine ſchwarzgraue oder vielmehr grauſchwarze, bisweilen ins Bräunliche ziehende, Farbe. Beym Glühen in einem kleinen Retörtchen wird es unter Entwickelung von Sauerſtoffgas zu reguliniſchem Queckſilber wieder hergeſtellt. Bisweilen, wenn die Ausſüſsung nicht ſorgfältig genug Statt gefunden hatte, ſo wird ſich beym Glühen etwas Ammonium entwickeln, ſo wie ſich auch dabey, wenn das Schütteln mit Aetzammonium nicht lange genug fortgeſetzt worden war, etwas unzerlegtes Queckſilberoxydul ſublimiren wird. In Eſſig- und Salpeterſäure löſt es ſich vollkommen auf, ohne mit letzterer einen weiſsen Rückſtand zu laſſen. Auch kann der Fall eintreten, daſs, wenn das Oxydul zu lange und mit einer zu groſsen Menge Aetzammonium in Berührung geſetzt worden war, ſich daraus etwas reguliniſches Queckſilber durch feuchtes Reiben darſtellen läſst.

§. 105.

Prüfung des Saunder'ſchen ſchwarzen Queckſilberoxyduls auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Die Verfälſchungen und Verunreinigungen dieſes Präparats dürften ſich wohl nur auf den Gebrauch des Hahnemanniſchen auflöslichen Queckſilbers anſtatt ſeiner, und auf den Gehalt einer zu groſsen Menge des zu ſeiner Bereitung verwendeten noch unzerlegten ſalzſauren Queckſilberoxyduls, beſchränken. Die erſte dieſer Verunreinigungen oder Verfälſchungen würde ſich aus einem Rückſtande von der weiſsen dreyfachen Verbindung beym Behandeln mit etwas Salpeterſäure und aus der Entwickelung von Ammonium beym Reiben mit Aetzkali ergeben. Die zweyte Verunreinigung würde

beym Erhitzen in verſchloſſenen Gefäſsen ein mehr oder weniger beträchtlicher Sublimat von chlorinigem Queckſilber (ſalzſaures Queckſilberoxydul) beweiſen. Sollte man es auch für der Verfälſchung oder Unterſchiebung mit Schwefelqueckſilber verdächtig halten, ſo würde man ſich leicht davon auf die oben bey der Prüfung des auflöslichen Queckſilbers Hahnemann's u. ſ. f. §. 97. angeführte Art überzeugen können.

§. 106.

Beſte Bereitungsart des Moskat'ſchen ſchwarzen Queckſilberoxyduls.

Das Moskat'ſche ſchwarze Queckſilberoxydul (*Hydrargyrum oxydulatum Moscati, Mercurius cinereus Mosc.*) weicht in ſeiner Bereitungsart nicht weſentlich von dem Saunder'ſchen ab, nur wird hier, ſtatt des reinen Ammoniums, reines Kali zur Trennung der Salzſäure vom Queckſilberoxyde angewendet und zu dem Ende 1 Theil chlorinigen Queckſilbers (ſalzſaures Queckſilberoxydul) mit 8 Theilen mäſsig concentrirter, reiner, ſchwefelfreyer Aetzkalilauge einige Stunden in einem Arzneyglaſe oder Kölbchen digerirt, und hierauf auf die in §. 102. angeführte Art durchs Abgieſsen der Salzlauge, wiederholtes Ausſüſsen mit reinem deſtillirten Waſſer u. ſ. f. das Queckſilberoxydul rein dargeſtellt und im Schatten oder nur in mäſsiger Wärme, gegen das Licht geſchützt, getrocknet.

§. 107.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Bereitungsart des ſchwarzen Queckſilberoxyduls Moskat's.

Wenn das aufgelöſte Aetzkali in hinreichender Menge mit dem chlorinigen Queckſilber (ſalzſaures Queckſilberoxydul) in Berührung geſetzt wird, ſo bemächtigt es ſich, wie das Aetzammonium, der Salz-

säure; es entsteht salzsaures Kali und das Queckſilberoxydul wird ausgeſchieden. Da das Kali nicht desoxydirend wirkt, ſo enthält auch der Niederſchlag vom Queckſilberoxydule ſehr ſelten oder nie reguliniſches Queckſilber. Der übrige Theil der Arbeit bedarf keiner Erklärung.

§. 108.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Moskat'ſchen ſchwarzen Queckſilberoxyduls.

Dieſes Präparat zeichnet ſich durch eine dunkel aſchgraue oder grauſchwarze, etwas ins Braune ziehende, Farbe aus. Es laſſen ſich daraus höchſt ſelten oder nie durchs Reiben im feuchten Zuſtande Queckſilberkügelchen darſtellen. Wenn es bisweilen zu ſtark beym Trocknen erwärmt worden iſt, ſo zieht es ſtark ins Bräunliche, wahrſcheinlich durch einen Antheil dabey in gelbes oder rothes Oxyd verwandeltes Oxydul. Uebrigens beſitzt es alle die §. 104. angeführten Eigenſchaften des Saunder'ſchen ſchwarzen Queckſilberoxyduls.

§. 109.

Prüfung des Moskat'ſchen ſchwarzen Queckſilberoxyduls auf mögliche Verunreinigungen und Verfälſchungen.

Sollten wirklich Verunreinigungen dieſes Präparats Statt finden, ſo dürften es wohl nur die ſchon in §. 105. angezeigten ſeyn, welche auch bisweilen bey dieſem Präparate vorkommen ſollen, in welchem Falle man ſolche auf die dort ebenfalls angeführten Arten entdecken kann.

§. 110.

Beſte Bereitungsart des rothen Queckſilberoxyds.

Die beſte Bereitungsart des rothen Queckſilberoxyds (*Hydrargyrum oxydatum rubrum*, *Mercurius praecipitatus ruber*, rother Queckſilberpräcipitat)

hat Fischer, wie schon oben §. 93. angeführt worden ist, bekannt gemacht. Zufolge derselben wird folgender Maafsen verfahren: Eine beliebige Menge reines Queckfilber wird in einem Mixturglafe oder Kolben durch Salpeterfäure in der Siedhitze aufgelöft, und zu dem Ende fo viel Salpeterfäure in kleinen Portionen hinzugefügt, bis alles Queckfilber in einen aufgelöften Zuftand verfetzt worden ift. 2 Theile Queckfilber erfordern gewöhnlich nicht mehr als 3 Theile Salpeterfäure von 1,200 bis 1,250 Eigenfchwere. Die Auflöfung wird hierauf in einer porcellanenen Schale oder in einem andern dichten wohl glafurirten irdenen Gefchirre bis zur Trockne verdampft; nach diefem das erhaltene trockne Salz mit fo viel reguliniſchem Queckfilber, als fchon in der Säure aufgelöft war, mit einem porcellanenen oder gläfernen Piftill bis zu feinem Verfchwinden gerieben und das Gemenge, wenn es nöthig ift, von Zeit zu Zeit mit etwas reinem Waffer befeuchtet. Die durchs Reiben innig vermengte und vereinigte Maffe trockne man an einem mäfsig warmen Orte, gebe fie hierauf im völlig trocknen Zuftande in eine geräumige, bis zu $\frac{2}{3}$ davon gefüllt werdende, Retorte, lege die Vorlage vor und fetze nun das Gemenge, wenn es vorher behutfam mäfsig durchwärmt worden war, einer fchnell fteigenden Hitze aus. In einigen Minuten bey einer kleinen Maffe, bey einer Salzmaffe von mehrern Pfunden hingegen in einer halben bis ganzen Stunde, wird fich Entwickelung von rothen Dämpfen der falpetrigen Säure und von Sauerftoffgas zu erkennen geben, und die ganze Maffe wird eine weifsgraue Farbe annehmen, die fchnell ins Dunkelbraunrothe übergeht. Ift fowohl der richtige Punkt der Erhitzung getroffen, als auch diefelbe fo weit fortgefetzt worden, dafs fich keine rothen oder gelblichen Dämpfe von falpetriger Säure mehr bilden, fondern fich häufig reines Sauerftoffgas entwickelt, welches letztere durch Entflammung eines in die Oeffnung des Retortenhalfes gehaltenen glimmenden Holzfpahns

ſpahns oder Papiers leicht zu entdecken iſt, ſo wird man als Reſultat der Arbeit am Boden der Retorte das rothe Queckſilberoxyd finden, welches noch heiſs dunkelbraunroth, beym Erkalten aber lichtroth und als ein feines Pulver erſcheint. Zugleich wird man in dem Retortenhalſe und auch an den Wänden der Vorlage einen Sublimat von ſalpeterſaurem Queckſilber mit Ueberſchuſs an Oxyd, oft ſehr verſchieden gefärbt, als gelblich, weiſs, röthlich, grau u. dergl. finden, der wieder durchs Erhitzen auf rothes Queckſilberoxyd benutzt werden kann. (Dieſer Sublimat enthält auch ſalzſaures Queckſilberoxyd, wenn die zur Auflöſung angewendete Säure ſalzſäurehaltig war.) In der Vorlage wird ſich eine, bisweilen gelblich, bisweilen blaulich gefärbte Flüſſigkeit von ſalpetrige Säure enthaltender Salpeterſäure, die etwas ſalpeterſaures Queckſilberoxyd enthält, vorfinden; auch kann zwiſchen dem Sublimate und ſelbſt in der Flüſſigkeit etwas reguliniſches Queckſilber vorgefunden werden, wenn nämlich die Erhitzung bis zur Zerlegung von etwas Queckſilberoxyd fortgeſetzt worden war. Sollte das Oxyd in der Retorte noch nicht die gehörige feurige Röthe haben, ſo kann ſolche durch ein nochmahliges, vorhin angezeigtes, nur kurze Zeit bis an die Entwickelung von etwas Sauerſtoffgas fortgeſetztes, ſchnell ſteigendes Erhitzen in der vorigen Retorte herbeygeführt werden.

§. 111.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Bereitungsart des rothen Queckſilberoxyds Fiſcher's.

Bey der Bereitung des rothen Queckſilberoxyds, durch bloſses Erhitzen des Queckſilbers in der atmoſphäriſchen Luft, entzieht das Queckſilber bey einer gewiſſen Temperatur in Dunſt verwandelt der Zutritt habenden atmoſphäriſchen Luft ihren Sauerſtoffgehalt und verbindet ſich damit zum rothen Queckſilberoxyde.

Dieſe Umwandlung des Queckſilbers geht zu langſam vor ſich und iſt daher zu koſtſpielig, als daſs ſie praktiſch für den pharmaceutiſchen Behuf werden könnte. Da man nun ſchon früher in der Salpeterſäure ein Mittel, dem Queckſilber leichter und ſchneller Sauerſtoff mitzutheilen und es dadurch in rothes Oxyd zu verwandeln, kannte, und da in dem durch die Auflöſung des Queckſilbers in der Salpeterſäure durch die Siedhitze gebildeten ſalpeterſauren Queckſilberoxyde ſich ſchon der gröſste Theil des Queckſilbers als vollkommenes rothes Oxyd findet, durchs Erhitzen deſſelben aber der noch übrige Theil Queckſilber durch einen andern Theil Sauerſtoff der Salpeterſäure in vollkommenes Oxyd verwandelt wird, hierbey aber nur ein Theil derſelben ärmer an Sauerſtoff als Salpetergas, ein anderer Theil hingegen als unzerſetzte Salpeterſäure entweicht; ſo gründet Fiſcher auf der Benutzung der letztern, durch van Mons aufmerkſam gemacht, ſeine angezeigte Methode. Der Vorgang bey Anwendung derſelben iſt folgender: Beym Kochen des Queckſilbers mit genugſamer Salpeterſäure tritt der Sauerſtoff eines Theils der letzteren mit erſterem gröſstentheils zum Queckſilberoxyde zuſammen, nur ein geringer Antheil wird dadurch zum Queckſilberoxydule gebildet, und die eines Theils ihres Sauerſtoffs durch die Anziehung von Queckſilber beraubte Salpeterſäure entweicht als Salpetergas, welches durch Anziehung von Sauerſtoff aus der atmoſphäriſchen Luft in ſalpetrige Säure übergeht, und als ſolche in rothen oder gelben Dämpfen erſcheint. Durch einen andern Antheil dabey unzerlegt gebliebener Salpeterſäure wird das ſich gebildet habende Oxyd zum ſalpeterſauren Queckſilberoxyde aufgenommen. Wenn dieſes Salz mit ſo viel Queckſilber, als es ſelbſt enthält, eine Zeit lang gerieben wird, ſo kommt dieſes damit in einem ſehr fein zertheilten Zuſtande in Berührung, und wird ſelbſt zum Theil ſchon dabey durch Vertheilung des Sauerſtoffs des Queckſilberoxyds des ſalpeterſauren

Queckſilberoxyds in Queckſilberoxydul, ſammt jenem Oxyde verwandelt, ſo wie auch durch erfolgende Vertheilung der Salpeterſäure die ganze Salzmaſſe in ſalpeterſaures Queckſilberoxydul mit Ueberſchuſs an Oxydul übergeht. Beym Erhitzen der gebildeten Salzmaſſe im trocknen Zuſtande erfolgt nun eine vollſtändigere Zerlegung der Salpeterſäure durch eine ſich ſtärker äuſsernde Anziehung des gebildeten Queckſilberoxyduls und beygemengten Queckſilbers zu deren Sauerſtoff; ein groſser Theil des Sauerſtoffs derſelben tritt an das Queckſilberoxydul und beygemengte reguliniſche Queckſilber und verwandelt es in ein rothes vollkommenes Oxyd, und die Salpeterſäure entweicht an Sauerſtoff ärmer in rothen Dämpfen als ſalpetrige Säure, wobey nur ein geringer Theil unveränderter Säure in die Vorlage übergeht. Bey der Entweichung der ſalpetrigen Säure, löſet ſie einen Antheil ſalpeterſaures Queckſilberoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd auf, und führt es in einen Strom von weiſsen Dämpfen über, die ſich zu dem oben angeführten Sublimat verdichten. Das ſich entwickelnde reine Sauerſtoffgas ohne gelbliche oder rothe Dämpfe der ſalpetrigen Säure, giebt ein Zeichen, daſs das ſalpeterſaure Queckſilberſalz vollkommen zerlegt worden ſey, und nun das zurückgebliebene rothe Oxyd anfange, durch den Einfluſs der Wärme wieder zerlegt zu werden. Auf der gleichen Verwandlungsfähigkeit, wie jetzt angeführt worden, beruht die Benutzung des ſublimirten ſalpeterſauren Queckſilberoxyds zum rothen Oxyde.

§. 112.

Beſchreibung der Eigenſchaften des rothen Queckſilberoxyds.

Das rothe Queckſilberoxyd, welches auf die vorhin beſchriebene Art gewonnen wird, beſitzt eine ſchöne lichtrothe ins Ziegelrothe ziehende Farbe, und ſtellt ein gleichförmiges und glanzloſes, ſehr feines Pulver dar. In dieſer äuſsern Beſchaffenheit unterſcheidet ſich

von ihm das gewöhnliche, im Handel vorkommende der holländiſchen Fabriken; dieſes kommt in kryſtalliniſch glänzenden aus ſehr feinen und kleinen glimmerartigen Schuppen zuſammengebackenen, leicht zerreiblichen Maſſen vor. Die Handgriffe, durch welche das rothe Queckſilberoxyd in letztere Form gebracht wird, ſind noch nicht gehörig bekannt. Uebrigens zeichnet ſich das rothe Queckſilberoxyd noch durch folgende Eigenſchaften aus. Es beſitzt eine ziemlich beträchtliche Eigenſchwere, iſt geruchlos, verurſacht aber einen unangenehmen, herben, ſcharfen metalliſchen Geſchmack. In Waſſer und Weingeiſt iſt es bis auf ein Minimum unauflöslich. Die concentrirte Salzſäure und mäſsig ſtarke Salpeterſäure löſen es ziemlich leicht und ruhig ohne Gasentwickelung auf, und verbinden ſich damit zum Chlorinqueckſilber (ſalzſaures Queckſilberoxyd, Aetzſublimat) und ſalpeterſaurem Queckſilberoxyde; auch die reinen Alkalien nehmen etwas davon auf. In der Glühhitze liefert es reines Sauerſtoffgas und das Queckſilber tritt in den reguliniſchen Zuſtand zurück, ohne einen Sublimat zu liefern, oder einen Rückſtand zu laſſen. Das Sonnenlicht wirkt desoxydirend darauf und führt es zum grauen oder ſchwarzen Oxyde zurück. Eine gleiche Veränderung erleidet es durch Aetzammonium, von welchem es ſelbſt zum Theil in reguliniſchen Zuſtand verſetzt wird. In ſeiner Miſchung enthält es 90 Procent Queckſilber und 10 Procent Sauerſtoff.

§. 113.

Prüfung des rothen Queckſilberoxyds auf mögliche Verunreinigungen.

Als mögliche Verfälſchungen oder Verunreinigungen des rothen Queckſilberoxyds ſieht man folgende an: 1) die mit Zinnober; 2) die mit Mennige; 3) die mit feiner engliſchen Silberglätte; 4) die mit Ziegelmehl, und 5) die durch unzerlegtes ſalpeterſaures Queckſilber-

oxyd. Die erſte Verfälſchung, die durch Zinnober, wird folgender Maaſsen entdeckt: *a)* wenn bey der Glühhitze in verſchloſſenen Gefäſsen ein rother oder brauner, einen rothen Strich gebender, Sublimat erhalten wird; *b)* wenn etwas davon mit Aetzkalilauge zur Trockne eingedickt und erhitzt nicht nur ein Schwefelkali, ſondern auch Queckſilberkügelchen liefert; *c)* und ſich beym Verflüchtigen in einem glühenden Tiegel, Dämpfe von brennendem Schwefel bilden. Die zweyte Verfälſchung, die durch Mennige, wird ſich aus Folgendem ergeben: *a)* wenn etwas davon ſattſam geglüht, einen rothen oder gelben Rückſtand hinterläſst, der bey ſtärkerer Hitze zu einem gelben Glaſe und bey Zuſatz von etwas Fett oder Kohle zu Bleykügelchen zuſammenſchmilzt; *b)* wenn etwas davon mit mäſsig ſtarker Salpeterſäure in einem Gläschen geſchüttelt, einen braunen Rückſtand hinterläſst. Die dritte der Verfälſchungen, die mit Silberglätte, wird ſich auf die zur Prüfung auf Mennige unter (*a*) angeführte Art darthun laſſen, auch wird die Farbe des damit verfälſchten Queckſilberoxyds nicht ſo ſchön feurig roth ſeyn, als die des ächten Oxyds. Die vierte Verfälſchung, die mit Ziegelſteinpulver, wird durch hinlängliches Erhitzen von etwas Oxyd und durch die Schwerſchmelzbarkeit des dabey ſich zeigenden Rückſtandes und deſſen ſonſtige Beſchaffenheit zu entdecken ſeyn. Auf die Gegenwart der fünften Verunreinigung, durch unzerlegtes ſalpeterſaures Queckſilberoxyd, wird ſich aus rothen oder gelben Dämpfen oder einem ſalpetrigſauren Geruch, wenn etwas davon in einem Gläschen im Sandbade glühend erhitzt wird, ſchlieſsen laſſen.

d) Von den Bleyoxyden.

(Bleykalk. *Plumbum oxydatum.*)

§. 114.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Man kennt bis jetzt 3 verſchiedene Oxyde des Bleyes: 1) ein gelbes (*Plumbum oxydatum citrinum*, Protoxyd des Bleyes); 2) ein rothes (*Plumbum oxydatum rubrum*, Deutoxyd des Bleyes, *Minium*, rothe Mennige), und 3) ein braunes (*Plumbum oxydatum fuscum*, Peroxyd des Bleyes). Von dieſen Oxyden ſind dem Pharmaceuten das gelbe und rothe Bleyoxyd die wichtigſten; jedoch kommt er nie oder höchſt ſelten in den Fall, ſie zu bereiten, weil ſie fabrikenmäſsig im Groſsen bereitet werden; nur ihre Eigenſchaften muſs er kennen und die Methoden, ſie auf Verfälſchungen zu prüfen. Das gelbe Bleyoxyd zu bereiten, war Baſilius Valentinus, der in der letzten Hälfte des 15ten Jahrhunderts lebte, ſchon bekannt; inzwiſchen wird aus mehreren Umſtänden klar, daſs es ſchon früher bekannt geweſen ſey.

M. ſ. deſſen Schrift: Letztes Teſtament, 4ter Theil S. 256.

Die Darſtellung des rothen Bleyoxyds war ſchon früher Albert von Bollſtädt in der erſten Hälfte des 13ten Jahrhunderts bekannt.

M. ſ. deſſen Schrift: *de Alchemia*, B. XXI. S. 5. 4. 8.

Das braune Bleyoxyd wurde um das Jahr 1777 von Scheele zuerſt entdeckt, ſpäterhin aber von Prieſtley und Prouſt beſtätiget und von Vauquelin, ſeinen Eigenſchaften nach, genauer um das Jahr 1799 beſchrieben.

M. ſ. Scheele's *Opuſcula*, I. pag. 280; ferner Prieſtley Verſuche über verſchiedene Gattungen Luft, Th. 2. S. 215; ferner Prouſt in den *Annales de Chimie* Tom. XXIII., überſetzt im Journal der Pharmacie von Trommsdorff, B. VI. St. I., und endlich *Extrait des expériences du citoyen Vau-*

quelin ſur les Oxydes de plomb, et ſpécialement ſur l'oxyde brun, ou ſuroxygéné de cet métal, in dem *Journal de la ſociété de pharmac.* III Année, Nr. III. p. 417 u. f. f., überſetzt in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, B. VIII. St. 2. S. 142 u. f. f.

§. 115.

Von der Gewinnung und Darſtellung der verſchiedenen Bleyoxyde, und den daraus durch bloſse unweſentliche Formänderung entſtehenden Präparaten.

Da die verſchiedenen Bleyoxyde und die durch bloſse unweſentliche Formänderung daraus entſtehenden Präparate ſelten oder nie von dem Pharmaceuten, ſondern auf eigenen Fabriken bereitet werden; ſo wird es hinreichen, ihrer nur kurz hiſtoriſch zu erwähnen.

Wenn das Bley unterm Zutritt der atmoſphäriſchen Luft geſchmolzen wird, ſo entſteht auf ſeiner Oberfläche ein graues oxydähnliches Produkt, welches, nach Prouſt's Unterſuchungen, ein Gemenge von fein geriebenem Bley und Bleyoxyde iſt, und Bleyaſche (*Cinis plumbi*) genannt wird. Wird dieſe bey einer ſtärkern Erhitzung unter beſtändigem Umrühren der Luft ausgeſetzt, ſo geht ſie durch Aufnahme von mehrerem Sauerſtoff zuerſt in gelbes Bleyoxyd über, das bey einer ſtärkern und anhaltenden Hitze röthlich wird, und ein ſchuppiges Anſehen bekommt, und dann den Namen Bleyglätte (Silberglätte, Goldglätte, *Lithargyrium*) führt. Dieſe ſcheint ein Gemenge von gelbem und rothem Oxyd in halb verglaſtem Zuſtande zu ſeyn. Aus dem gelben Bleyoxyde wird das rothe Bleyoxyd folgender Maaſsen gewonnen: Das gelbe Bleyoxyd wird dazu fein gepülvert durchs Schlemmen von den reguliniſchen Theilen befreyt und hierauf auf eigenen Roſtheerden langſam und anhaltend unter öfterem Beſprengen mit Waſſer und immerwährendem Umrühren mit einem eiſernen Rührhaken, geröſtet, ohne das Oxyd bis zum Glühen zu erhitzen, welches das ſchon gebildete

rothe Oxyd zum Zuſtand der Silberglätte zurückführen würde. Das Röſten wird ſo lange fortgeſetzt, bis das Oxyd ſeine gehörige feurige Röthe hat.

Das braune Bleyoxyd entſteht, wenn man das rothe Oxyd mit mäſsig ſtarker Salpeterſäure oder Eſſigſäure in Digeſtion ſetzt, und bleibt dabey als unauflöslicher Rückſtand. Auch erfolgt ſeine Bildung beym Uebergieſsen des rothen Oxyds mit Chlorinflüſſigkeit (oxydirte Salzſäure.)

Wenn dieſe verſchiedenen Oxyde des Bleyes bey gehöriger Temperatur geſchmolzen werden, ſo entſteht daraus das Bleyglas (*Calx plumbi vitrifacta*, *Vitrum Saturni*), das auch durchs Schmelzen von 3 Theilen Mennige mit 1 Theile Quarz oder Kieſelerde gewonnen wird.

§. 116.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bildung der vorhin beſchriebenen Bleyoxyde.

Beym Erhitzen des Bleyes in atmoſphäriſcher Luft, entzieht das Bley, wie jedes andere der ſogenannten unedlen Metalle, der Luft einen Antheil Sauerſtoff und bildet zuerſt gelbes Oxyd, welches, ſo lange es mit metalliſchem Bley in Berührung bleibt, ſich mit einem Theil deſſelben innig vermengt und die Bleyaſche bildet. Wird dieſe für ſich forthin erhitzt, ſo geht das beygemengte Bley ebenfalls in gelbes Oxyd über. Beym längern und ſtärkern Erhitzen dieſes gelben Bleyoxyds geht ein Theil davon in den Zuſtand des rothen Oxyds, durch noch mehr Aufnahme von Sauerſtoff aus der umgebenden Luft, über und ſchmilzt mit dem gelben Oxyde zu einer röthlich halbglaſigen Maſſe zuſammen, die man Silberglätte nennt. Wird hingegen das reine gelbe Oxyd bey mäſsigem Feuer langſam geröſtet, und mit Waſſer öfters beſprengt, ſo geht es allmählig durch noch mehr Sauerſtoff, den es theils aus der Luft noch anzieht, theils durch Zerlegung des Waſſers aus dieſem aufnimmt,

und wobey der Wafferſtoff des Waſſers gasförmig entweicht, in den Zuſtand des rothen Oxyds über. Das braune Bleyoxyd entſteht bey der Digeſtion mit Salpeterſäure und Eſſigſäure dadurch, daſs ein Theil Sauerſtoff eines Theils des rothen Bleyoxyds abgeſchieden, und dieſes dadurch in den Zuſtand des gelben Oxyds zurückgeführt wird, in welchem Zuſtande es allein in den Säuren auflöslich iſt, und daſs dieſer abgeſchiedene Antheil Sauerſtoff ſich mit dem andern noch unzerlegten Antheil rothen Oxyds gleichzeitig zum braunen Bleyoxyde vereinigt. Bey der Digeſtion des rothen Oxyds mit Chlorinflüſſigkeit (oxydirte Salzſäure) hingegen theilt dieſe dem rothen Bleyoxyde ihren Sauerſtoff mit; oder, nach Davy's Anſicht veranlaſst die Einwirkung beider Stoffe eine Zerſetzung des Waſſers, indem es ſich mit deſſen Wafferſtoff zur gemeinen Salzſäure vereint, und ſich der Sauerſtoff des Waſſers mit dem rothen Bleyoxyde zum braunen verbindet. Das Bleyglas entſteht bey Anwendung des rothen Oxyds oder der Silberglätte dadurch, daſs bey hinreichendem Erhitzen dieſer bis zum Fluſſe ein Antheil ihres Sauerſtoffs entweicht und das Bleyoxyd dadurch in den Zuſtand des gelben Oxyds zurückgeführt wird, welches durchs Schmelzen und hierauf erfolgende Erkalten eine glasartige Beſchaffenheit annimmt, und zwar um ſo mehr, wenn dem Oxyde im Fluſſe ein Antheil Kieſelerde zugeſetzt worden iſt.

§. 117.

Beſchreibung der Eigenſchaften der angeführten Bleyoxyde.

Das gelbe Bleyoxyd hat die Geſtalt eines hellgelben Pulvers, iſt geſchmacklos und im Waſſer unauflöslich. Bey mäſsigem Glühen erweicht es und geht in den Zuſtand der Bleyglätte über, bey ſtärkerer Schmelzhitze aber nimmt es die Geſtalt des Bleyglaſes an. Im Feuer zeigt es ſich etwas flüchtig. In den Säuren, vorzüglich der Salpeterſäure und Eſſigſäure, löſt es ſich auf,

ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen, und bildet waſſerhelle, ſüſslich ſchmeckende Flüſſigkeiten. Aus ihnen wird durch Schwefelſäure ein weiſser Niederſchlag von ſchwefelſaurem Bley, durch kohlenſtofffaure Alkalien ein weiſses kohlenſtofffaures Bleyoxyd, durch blauſaures Eiſenkali ein weiſses blauſaures Bleyoxyd, durch ſchwefelwaſſerſtoffhaltige Alkalien ein ſchwarzbraunes hydrothionſaures oder ſchwefelwaſſerſtoffhaltiges Bley gefällt, ſo wie auch durch Hülfe des Zinks das Bley reguliniſch daraus ausgeſchieden wird. Es enthält 92,59 Bley und 7,41 Sauerſtoff.

Das rothe Bleyoxyd, die Mennige, ſtellt ein hochgelbrothes ſchweres Pulver dar, das aus höchſt feinen und kleinen glänzenden Schuppen beſteht. Es iſt geruch- und geſchmacklos und im Waſſer unauflöslich. Durch ſtarkes Glühen geht es unter Verluſt eines Antheils Sauerſtoffgas in gelbes Bleyoxyd zurück. Beym Erhitzen mit concentrirter Schwefelſäure und Salzſäure wird es etwas desoxydirt und zum gelben Oxyde zurückgeführt, dabey entwickelt ſich bey Anwendung der erſten Sauerſtoffgas und bey Anwendung der zweyten bildet ſich Chlorin (oxydirte Salzſäure), und das gelbe Bleyoxyd vereinigt ſich mit der Schwefelſäure zum ſchwefelſauren Bley und mit einem Antheil Salzſäure zum Chlorinbley (ſalzſaures Bley). Mit Eſſigſäure und Salpeterſäure digerirt, löſt es ſich bis auf etwas braunes Bleyoxyd, deſſen Entſtehungsart oben erklärt worden iſt, auf. Durch Chlorin (oxydirte Salzſäure) wird es ebenfalls in braunes Bleyoxyd verwandelt. Es enthält in ſeiner Miſchung 88 Procent Bley und 12 Procent Sauerſtoff.

Das braune Bleyoxyd hat Pulverform und eine ſchönbraun ſammtartig glänzende Beſchaffenheit. Es iſt geſchmack- und geruchlos und im Waſſer unauflöslich. Auf Kohlen oder von der durchs Löthrohr gebildeten Flamme ſchwach erhitzt, wird es ſogleich durch Verluſt eines Theils Sauerſtoff desoxydirt und gelb, ſchmilzt

hierauf und reducirt sich unter Aufschäumen wie alle Bleyoxyde zu Bley. In verschlossenen Gefäfsen erhitzt, liefert es eine ziemliche Menge Sauerstoffgas und als Rückstand ein grünlich gelbes Glas. Beym Erhitzen mit Schwefelsäure und Salzsäure verhält es sich wie das rothe Bleyoxyd. In Salpetersäure, Essigsäure und noch anderen Säuren mit zweyfacher Grundlage ist es unauflöslich. Mit $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ trocknem Schwefel gerieben, entsteht eine plötzliche Entzündung des Schwefels, und als Rückstand bleibt Schwefelbley. Auch das damit in Berührung gesetzte Ammonium wird dadurch zerlegt und Wasser und Salpetersäure daraus durch Vereinigung dessen Wasserstoffs und Stickstoffs mit dem Sauerstoffe des Oxyds erzeugt. Es enthält in seiner Mischung gegen 79 Procent Bley und 21 Procent Sauerstoff. Zuletzt ist noch zu bemerken, dafs sich alle Bleyoxyde in den flüssigen Aetzalkalien, und zu den Bleypflastern in den fetten Oelen auflösen.

§. 118.

Prüfung des Bleyoxyds auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Unter den Bleyoxyden dürfte vorzüglich das rothe Bleyoxyd (die Mennige) einer Verfälschung unterworfen seyn und den Pharmaceuten veranlassen, es in dieser Rücksicht zu prüfen. Die Verfälschungen, die man mit der Mennige bisweilen vornehmen soll, werden als durch den rothen Bolus, Ziegelsteinmehl, rothen Ocker (englisches Roth, Eisenoxyd des Vitriols) bewirkt, angegeben. Um eine solche Verfälschung bey einem durch schlechte Farbe entstehenden Verdachte zu entdecken, verfährt man am besten folgender Maafsen: 100 Theile der einer solchen Verfälschung verdächtigen Mennige werden mit 300 Theilen reiner von Schwefelsäure freyer Salpetersäure von 1,225 Eigenschwere in einem porcellanenen Schälchen so lange un-

ter fortwährendem Umrühren erhitzt, bis das Gemenge keinen Schein mehr ins Röthliche hat, sondern völlig braun erscheint. Hierauf werden allmählig 60 Theile rauchende Salzsäure hinzugesetzt, und das Ganze abermahls unter anhaltendem Umrühren so lange erhitzt, bis die braunen Flocken des vollkommnen Bleyoxyds völlig verschwunden sind. Jetzt setzt man die Masse mit 4 — 6 Mahl so viel destillirtem Wasser als sie beträgt in Berührung, bringt alles zum Sieden und erhält es einige Minuten darin. Löst sich durch dies Verfahren alles auf, so kann die Mennige als rein von dergleichen Beymischungen angesehen werden. Auf gleiche Weise kann das braune Oxyd durch blosses Erhitzen mit der 2- bis 3fachen Menge rauchender Salzsäure und Sieden mit einer Menge von 8 — 12 Mahl so viel destillirtem Wasser geprüft werden.

Auch kann das rothe Bleyoxyd auf jene angeführten Verfälschungen, wie folgt, sehr sicher und gut geprüft werden: Man vermenge innigst einen Theil Zucker mit 2 Theilen der zu prüfenden Mennige, übergiesse das Gemenge mit 8 Theilen reiner Salpetersäure von 1,200 Eigenschwere in einem 10 Mahl so viel als das Gemenge beträgt aufzunehmen fähigen Glase, erhitze das Ganze bis zum Sieden, und erhalte es einige Minuten in diesem Zustande; hierauf setze man 30 — 40 Theile reines destillirtes Wasser hinzu und bringe die Mischung zum Sieden. Erfolgt bey diesem Verfahren anfangs schnell die Umwandlung des rothen Oxyds in eine weisse Salzmasse und beym Zusatz des Wassers und Erhitzen des Gemisches eine vollkommen klare Auflösung, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, so ist es für rein von den vorhin angeführten Beymischungen zu halten.

Das gelbe Bleyoxyd könnte man, wenn man zu dessen Prüfung veranlasst werden sollte, wie folgt, auf Reinheit prüfen: 1 Theil des zu prüfenden fein gepülverten gelben Oxyds übergiesse man in einem geräu-

migen Mixturglase mit 6 Theilen destillirtem Wasser, bringe es im Sandbade zum Kochen; setze hierauf allmählig tropfenweise so lange reine mäfsig starke Salpetersäure unter anhaltendem Sieden hinzu, bis sich entweder alles Oxyd aufgelöst oder doch seine Farbe völlig verändert hat. Löst es sich völlig auf und liefert die Auflösung beym langsamen Verdunsten bis zuletzt schöne regelmäfsige Krystalle des salpetersauren Bleyoxyds, ohne einen fremdartigen Rückstand zu lassen, und bleibt nichts unaufgelöst zurück, wenigstens beym Sieden des Rückstandes im Glase mit 6—8 Theilen Wasser, so ist das gelbe Bleyoxyd als rein von fremden Beymischungen anzusehen.

e) Von Eisenoxyden.

(Eisenkalk. *Ferrum oxydatum.*)

§. 119.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Man unterscheidet bis jetzt 2 Eisenoxyde: 1) das schwarze Eisenoxyd (Eisenoxydul, unvollkommenes Eisenoxyd, Eisenmohr, *Ferrum oxydulatum*, *Ferrum oxydatum nigrum*, *Aethiops martialis*); 2) das rothe Eisenoxyd (Eisenoxyd, vollkommenes Eisenoxyd, Eisensafran, *Ferrum oxydatum*, *Ferrum oxydatum fuscum*, *Crocus martis adstringens*).

Das schwarze Eisenoxyd konnte von den ältesten Zeiten her den Chemikern bekannt seyn; weil es immer beym Schmieden, einer schon seit undenklichen Zeiten getriebenen Bearbeitung des Eisens, dadurch erhalten wird, dafs das Eisen heftig dabey, unter dem Luftzutritt geglüht, dadurch oxydirt und endlich das entstandene Oxyd, das unter dem Namen Eisenhammerschlag bekannt ist, beym Hämmern desselben da-

von getrennt wird. Jedoch scheint es erst um das Jahr 1735 von dem jüngern Lemery unterschieden, seine Bereitung gelehrt und es als wirksames Arzneymittel empfohlen worden zu seyn. Lemery nannte es Eisenmohr und lehrte es durch das Uebergiessen des gefeilten Eisens mit Wasser, öfteres Umrühren, langes Stehen, Abschlemmen von reguliniſchem Eisen durch Wasser u. s. w. bereiten und rein darstellen.

M. s. d. Abhandlungen der Pariser Akademie 1735.

Da diese Bereitungsart zu langweilig und unsicher war, so versuchten die Chemiker, eine bessere auszumitteln, um das schwarze Eisenoxyd zu gewinnen, und Majault beschrieb 1757 ein Verfahren, solches durch wiederholtes Abbrennen des Olivenöls über rothem Eisenoxyde zu bereiten.

M. s. Van der Monde *Recueil periodique d'observations de médecine* etc. B. VI. 1757. Jan. 7. S. 57.

Maret, Darcet, Crohare, Fourcroy, Legendre, Beaume, Hahnemann, Hermbstädt, nebst noch einigen andern, bemühten sich zu verschiedenen Zeiten vergebens, eine bessere Methode, als die beiden angeführten, auszumitteln, um das schwarze Eisenoxyd darzustellen.

Vauquelin schlug um das Jahr 1792 eine Methode vor, durchs Glühen 1 Theil rothen Eisenoxyds mit 2 Theilen Eisenfeile das schwarze Eisenoxyd durch Theilung des Sauerstoffs zu bereiten; allein da sein angegebenes Mischungsverhältniss falsch war, so enthielt die geglühete Masse noch reguliniſches Eisen.

M. s. d. *Journal de la société des Pharmaciens de Paris.* an. V. N. III. p. 24. und die Uebersetzung davon in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, VI. 2. St. S. 152 u. f. f.

Auch andere durch Abänderung des Mischungsverhältnisses des Eisens und Eisenoxyds verbesserte Methoden Vauquelin'scher Art waren nicht besser, weil sie auf einer falschen Berechnung beruhten.

Nach dieſem beſchäftigten ſich noch andere Chemiker mit dieſem Gegenſtande, vorzüglich v. Mons, Trommsdorff, Roover, Ingenhouſs und Caroly. Unter dieſen fand Roover durch Caroly's Verſuche veranlaſst: 1) daſs ſich auch das rothe Eiſenoxyd durch reguliniſches Eiſen in Berührung mit Waſſer in kurzer Zeit in Eiſenmohr verwandeln laſſe; 2) daſs, wie Caroly vorher beobachtet hatte, durch das Reiben der Eiſenfeile zu Breyform, in kurzer Zeit der gröſste Theil des Eiſens in ſchwarzes Eiſenoxyd verwandelt werden könne; denn bey einer Behandlung von 8 Pfunden eines bis zur Hälfte oxydirten Eiſens, auf die angeführte Weiſe, fand ſich nach 24 Stunden alles Waſſer eingeſchluckt, und nach einem noch 2 Mahl wiederholten gleichen Verfahren $\frac{2}{3}$ Theile des Eiſens in ſchwarzes Eiſenoxyd vorwandelt.

M. ſ. hierüber deſſen Abhandlung über die Bereitung des ſchwarzen Eiſenoxyds, in Trommsdorff's Journal der Pharmacie VI. 2. St. S. 142 — 158.

Jedoch ſcheint auf dieſe Erfahrungen vorzüglich deshalb kein vortheilhaftes Verfahren zu gründen zu ſeyn, weil einer Seits das Oxydiren des Eiſens dadurch etwas zu langſam erfolgt, anderer Seits aber man doch nicht ganz ſicher iſt, rothes Eiſenoxyd dabey in die Miſchung zu bringen, welches ſo leicht beym Trocknen des feuchten ſchwarzen Eiſenoxyds entſteht.

Die oben angeführte von Majault gegebene Vorſchrift zur Darſtellung eines ſchwarzen Eiſenoxyds, durchs Abbrennen des Olivenöls über rothem Eiſenoxyde, iſt ſpäterhin von Jacquin etwas verbeſſert, wieder vorgeſchlagen worden, ſo daſs das Oxyd, mit dem Oele zu einem feuchten Pulver angerieben, in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, und bis zum völligen Zerſtören des Oels darin erhalten werden ſoll. Ein Verfahren, welches von Vielen befolgt und in mehrere Dispenſatorien und pharmaceutiſch-chemiſche Handbücher aufge-

nommen worden ist, das aber wegen des Kohlengehalts, welchen das dadurch entstehende Präparat von dem zerstörten Oele aufnimmt, doch nicht als völlig richtig anzusehen ist.

Bucholz suchte 1811 das oben angeführte von Vauquelin vorgeschlagene Verfahren, das schwarze Eisenoxyd durchs Zusammenschmelzen des rothen Eisenoxyds mit Eisenfeile zu gewinnen, dadurch zu verbessern, dass er durch Berechnung mit Zugrundlegung der von ihm aufgestellten Bestandtheile-Verhältnisse des rothen und schwarzen Eisenoxyds, die gehörige Menge von Eisen, welche dem rothen Eisenoxyde zur Umwandlung in schwarzes zugesetzt werden muss, ausmittelte und sie auf 20 Theile Eisen zu 71 Theilen rothem Eisenoxyde bestimmte. Wirklich zeigte auch der Erfolg, dass dies Mischungsverhältniss das richtige sey; denn es lieferte durch ein zweystündiges Erhitzen eine zusammen gesinterte Masse, die stahlgrau war, sich beym Feinreiben und Auflösen in Salzsäure völlig wie schwarzes Eisenoxyd verhielt, an Gewicht so viel betrug, als die angewendeten Materialien anfangs vor dem Glühen betragen hatten, und auf deren Oberfläche sich allein nur etwas rothes Oxyd befand.

Erwägt man alles genau, so wird man finden, dass man dem Vauquelin'schen durch Bucholz genauer bestimmten Verfahren den Vorzug einräumen müsse, und sollte wirklich der Gehalt von etwas Kohle, der sich beym schwarzen nach der Majault-Jacquin'schen Art bereiteten Eisenoxyde vorfindet, bey dem medicinischen Gebrauche zulässig seyn, so dürfte auch diese Verfahrungsart, mit etwas veränderten Handgriffen, praktisch und nach jener die vortheilhafteste seyn.

Das rothe Eisenoxyd kannte bereits im 8ten Jahrhundert Gebér oder Dschafar, der Araber, welches jedoch um so weniger auffallen darf, da der Eisenrost so lange bekannt seyn musste, als das Eisen selbst.

M. s. *Liber investigation. magister.* p. 220.

Auch

Auch Basilius Valentinus gedenkt des mit Schwefel bereiteten Eisensafrans im 15ten Jahrhundert.

M. s. dessen Schrift: Triumphwagen des Antimonii, S. 127.

Kunkel, der in der letzten Hälfte des 17ten und der ersten des 18ten Jahrhunderts wirkte, gab ein Verfahren an, durch heftiges Erhitzen des gefeilten Eisens in einem weiten offenen Tiegel, unter beständigem Umrühren, das braunrothe Eisenoxyd (*Crocus martis adstringens*) darzustellen.

M. s. dessen *Laboratorium chimicum.*

Zwölfer, der in der letzten Hälfte des 17ten Jahrhunderts schrieb, gab ein Verfahren an, durchs Verpuffen des Eisens mit Salpeter und Auswaschen des Rückstandes ein rothes Eisenoxyd (Zwölfer's Eisensafran) zu gewinnen.

Stahl beschrieb 1698 ein eigenes Verfahren, das rothe Eisenoxyd darzustellen, welches *Crocus martis aperitivus Stahlii* genannt wurde. Es bestand darin, seine noch zu beschreibende Stahltinctur (*Tinctura martis alcalina Stahlii*) durch Säuren zu zerlegen und den Niederschlag auszuwaschen und zu trocknen.

Wer sich der bessern Bereitungsart, das rothe Eisenoxyd zum pharmaceutisch-chemischen oder vielmehr medicinischen Behufe, aus dem schwefelsauren Eisen durch Zerlegung mit Alkalien darzustellen, zuerst bedient habe, läßt sich nicht mit Gewißheit angeben; jedoch scheint sie von Westrumb zuerst in sein Handbuch der Apothekerkunst 1798 aufgenommen worden zu seyn.

M. s. die 6te Abtheilung d. e. a. Werks, S. 251 u. f. f.

Späterhin fand dies letzt angeführte Verfahren allgemeinen Beyfall, und wurde zur Vorschrift in den meisten neuern Dispensatorien und chemischen Werken angenommen.

§. 120.

Beſte Bereitungsart des ſchwarzen Eiſenoxyds nach Vauquelin-Bucholziſcher Vorſchrift.

Wie ſchon oben angeführt worden iſt, kommt es bey der Bereitung des ſchwarzen Eiſenoxyds, durchs Schmelzen oder nur Erhitzen des rothen Eiſenoxyds mit Eiſen, vorzüglich darauf an, das richtige Verhältniſs, nach welchem beide Stoffe gemiſcht werden müſſen, auszumitteln. Dieſes läſst ſich leicht folgender Maaſsen thun: Nach Bucholz frühern Erfahrungen ſind in 142 Theilen rothem Eiſenoxyde 42 Theile Sauerſtoff und in 130 Theilen ſchwarzem Eiſenoxyde 30 Theile Sauerſtoff enthalten; ziehen wir alſo von 142 Theilen rothem Eiſenoxyde 12 Theile Sauerſtoff ab, ſo bleiben 100 Theile Eiſen mit 30 Theilen Sauerſtoff zum ſchwarzen Oxyde verbunden. Da nun 30 Theile Sauerſtoff 100 Theile Eiſen in 130 Theile ſchwarzes Oxyd verwandeln, ſo folgt durch leichte Berechnung, daſs jene 12 Theile Sauerſtoff, welche 130 Theile ſchwarzes Eiſenoxyd in rothes verwandeln, auch im Stande ſind, 40 Theile Eiſen in ſchwarzes Oxyd zu verwandeln, oder, daſs man, um aus Eiſen und rothem Eiſenoxyde durch Vertheilung des Sauerſtoffs ein reines ſchwarzes Eiſenoxyd vermittelſt des Schmelzens oder glühenden Erhitzens zu gewinnen, 71 Theile rothes Eiſenoxyd und 20 Theile reguliniſches Eiſen (= $35\frac{1}{2}$ Theil rothes Eiſenoxyd zu 10 Theilen reguliniſchem Eiſen) erhitzen müſſe.

Mit Zugrundlegung dieſes Verhältniſſes wird man am beſten folgender Maaſsen verfahren: Man nehme $35\frac{1}{2}$ Theil reines rothes Eiſenoxyd, und vermiſche es genau mit 10 Theilen reiner mäſsig fein gepülverter Eiſenfeile, hierauf ſtampfe man das Gemenge in einem heſſiſchen Schmelztiegel, welcher eben davon angefüllt wird, feſt ein, bedecke es mit einem genau paſſenden Deckel von heſſiſcher Tiegelmaſſe ſo, daſs ſolcher un-

mittelbar auf dem Gemenge im Tiegel ſelbſt liegt, und lege oben auf noch ein Ziegelſtück, das man unten an den Fugen mit Lehm etwas verſchmiert. Den ſo zugerichteten Tiegel ſetze man in einen gut ziehenden Windofen, laſſe das Ganze darin 1½ — 2 Stunden lebhaft roth oder ſchwach weiſs glühen, nehme nun den Tiegel heraus, laſſe ihn erkalten, und ſondere alsdann den Inhalt des Tiegels ſo gut aus als es geht. Hat die zuſammengebackene Maſſe eine dunkelſtahlgraue, nicht ſich ins Röthliche ziehende Farbe und giebt ſie keinen röthlichen Strich, ſo kann man vorläufig annehmen, daſs die Arbeit gelungen ſey. Man pülvere ſie jetzt in einem eiſernen Mörſer, beutele ſie zu einem feinen Pulver, oder reibe ſie dazu in einem Porphyr- oder Calcedonmörſer, und hebe das Pulver in einem trocknen Glaſe wohlverſtöpſelt und gegen Feuchtigkeit wohl verwahrt auf. Dieſe Vorſicht iſt vorzüglich deshalb nöthig, weil es durch letztere theils feſt zuſammenbackt, theils auch wohl in rothes Eiſenoxyd übergeht. Man erhält bey dieſem Verfahren ſo viel Präparat, als man Materialien angewendet hatte, bis auf einen geringen Antheil, der durchs Manipuliren verloren geht.

§. 121.

Beſte Bereitungsart des ſchwarzen Eiſenoxyds nach der Majault-Jacquin'ſchen Vorſchrift.

Man reibe eine beliebige Menge rothes Eiſenoxyd mit ſo viel reinem Mohnöl oder Olivenöl ab, daſs es damit ein feuchtes Pulver bildet. Hierauf ſtampfe man es in einem heſſiſchen Schmelztiegel, bedecke ſolchen gut und ſetze ihn in einem gut ziehenden Windofen ½ bis ¾ Stunden einem lebhaften Rothglühfeuer aus. Nach dem Erkalten nehme man die dunkelgefärbte Maſſe heraus, pülvere ſie, und hebe ſie auf die vorhin angezeigte Art auf.

§. 122.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey den so eben angeführten beiden Bereitungsarten des schwarzen Eisenoxyds.

1) Wenn reguliniſches Eiſen mit dem rothen, oder vollkommenen Eiſenoxyde gehörig geglüht wird, ſo vertheilt ſich der Sauerſtoff des rothen Oxyds zwiſchen dem Eiſen, mit welchem es ſchon verbunden war und zwiſchen einer Portion des neu hinzugefügten Eiſens, und beide Antheile Eiſen werden dadurch in ſchwarzes oder unvollkommenes Oxyd verwandelt. Hat man daher genau ſo viel Eiſen hinzugefügt, als nöthig iſt, um dem rothen Eiſenoxyde ſo viel Sauerſtoff zu entziehen, als erfordert wurde, um das darin enthaltene ſchwarze Oxyd in rothes zu verwandeln, wie es nach der gegebenen Vorſchrift der Fall war, ſo wird die gehörig geglühete Maſſe völlig in ſchwarzes Oxyd verwandelt ſeyn, und weder reguliniſches, noch bis zur Röthe oxydirtes Eiſen enthalten.

2) Wenn rothes Eiſenoxyd mit fetten Oelen (Mohnöl, Olivenöl, Rüböl u. ſ. f.) roth geglüht wird, ſo wird das Oel zerſtört, und während dieſem entzieht deſſen Kohlen- und Waſſerſtoff dem rothen Eiſenoxyde einen Antheil Sauerſtoff, mit welchem ſie ſich zum Waſſer, Kohlenſtoffoxydgas, und Kohlenſtoffſäure verbinden, die gas- und dampfförmig entweichen, und das Eiſen bleibt mit einer geringern Portion Sauerſtoff verbunden, als ſchwarzes oder unvollkommenes Eiſen zurück, zugleich mit einem Antheil unzerſtörtem Kohligen des Oels innig gemengt. Nur erſt bey groſser Weiſsglühhitze, wird das Eiſen im Eiſenoxyde völlig ſeines Sauerſtoffs auf die angeführte Art beraubt, und reguliniſch dargeſtellt.

§. 123.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſchwarzen Eiſenoxyds.

Das ſchwarze Eiſenoxyd beſitzt im reinen Zuſtande, wenn es auf die Vauquelin-Bucholz'ſche Art richtig bereitet, oder durch Zerlegung des Waſſers vermittelſt glühenden Eiſens dargeſtellt worden iſt, als feſte Maſſe ein metalliſch ſchimmerndes Anſehen, eine dunkel ſtahl- oder ſchwarzgraue Farbe, die beym Reiben zum feinſten Pulver ins dunkel graulich Schwarze mit ſammtartigem Schein übergeht; da hingegen das nach der Majault-Jacquin'ſchen Art durchs Glühen des rothen Eiſenoxyds mit Oel bereitete geſättigt ſchwarz erſcheint, als Folge von einem Antheil innig beygemengter, vom Oel zurückgebliebener, unzerſtörter Kohle. In den Zuſtand verſetzt, um als Arzneymittel zu dienen, muſs das ſchwarze Eiſenoxyd ſehr fein gepülvert kaum zwiſchen den Zähnen fühlbar ſeyn. Es iſt dem Magnete vollkommen folgſam. Durchs Ausſetzen an feuchte Luft und durchs Glühen unterm Luftzutritt geht es in den Zuſtand des rothen Eiſenoxyds über. Es löſt ſich in allen Säuren ohne die mindeſte Entwickelung von Waſſerſtoffgas weit leichter als das rothe Eiſenoxyd auf; jedoch iſt zu bemerken, daſs das auf naſſem Wege bereitete nicht geglühete auflöslicher iſt, als das durchs Glühen erhaltene, und bildet damit farbenloſe oder nur grünlich gefärbte Auflöſungen, aus welchen durch reine Alkalien grünlich weiſse oder grüne, an der Luft ins Braune übergehende Niederſchläge bewirkt werden; blauſaures Eiſenkali (Blutlauge) hingegen bewirkt einen weiſsen an der Luft blau werdenden Niederſchlag. Es enthält 77 Theile Eiſen und 23 Theile Sauerſtoff in 100 Theilen.

§. 124.

Prüfungsmethode des ſchwarzen Eiſenoxyds auf mögliche Verfälſchungen oder Verunreinigungen.

Mögliche Verfälſchungen oder Verunreinigungen des ſchwarzen Eiſenoxyds könnten ſeyn: 1) die durch Kupfer und Zink, wenn das zu ſeiner Bildung angewendete rothe Eiſenoxyd kupfer- und zinkhaltig war; 2) die durch rothes Oxyd, wenn die Desoxydation des rothen Eiſenoxyds, auf dem einen oder dem andern der angeführten Wege, entweder nicht vollſtändig bewirkt worden iſt, oder wenn ſich das ſchwarze Oxyd beym Luftzutritt während des Glühens oder Aufbewahrens wieder ſtärker oxydirt hat; 3) die durch reguliniſches Eiſen, welche Statt finden kann, wenn bey der erſten Bereitungsart die Maſſe nicht hinreichend geglüht worden iſt, ſo daſs ein Theil des Eiſens unverändert bleibt, oder wenn bey der zweyten Bereitungsart das Glühen zu ſtark erfolgte, und dadurch ein Theil des rothen Oxyds ſelbſt zum reguliniſchen Eiſen desoxydirt wurde. Die Verunreinigung mit Kupfer zu entdecken, iſt ſchon oben §. 54. beſchrieben worden; die durch Zink auszumitteln, wird unten §. 128. beſchrieben werden; die durch rothes Oxyd wird ſich ſchon aus der ins Röthliche ziehenden Farbe des damit verunreinigten ſchwarzen Oxyds, die ſich durch ſtarkes Reiben in einem weiſsen Porcellanmörſer noch mehr gewahr werden läſst, entdecken, und durch Auflöſung einer Portion davon mit weiſser rauchender Salzſäure, durch die ſich dabey bildende rothgelbe oder ſafrangelbe Flüſſigkeit, auſser allen Zweifel ſetzen laſſen. Die Gegenwart der Verunreinigung durch reguliniſches Eiſen wird ſich beym Uebergieſsen des ſchwarzen Eiſenoxyds mit 1 Theil reiner rauchender Salzſäure und 2 Theilen Waſſer, durch das ſich in kleinen mehr oder weniger häufigen Bläschen entwickelnde Waſſerſtoffgas, zu erkennen geben.

§. 125.

Beste Bereitungsart des rothen Eisenoxyds.

Man löse eine beliebige Menge selbstbereitetes, reines, von Kupferoxyd und Zinkoxyd freyes, grünes schwefelsaures Eisen (künstlich bereiteten grünen Vitriol) in 20 — 30 Mahl so viel reinem Wasser auf, giesse hierauf zu der klaren Flüssigkeit so lange eine klare Auflösung von unvollkommen kohlenstoffsaurem Kali (Potasche), oder noch besser von unvollkommen kohlenstoffsaurem Natron (Soda, Minerallaugensalz) hinzu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, sondere alsdann durch ruhiges Stehen und behutsames Abgiessen die salzige Flüssigkeit vom Niederschlage, und vollende die Absonderung derselben durch zwey- bis dreymahliges Auswaschen desselben mit 20 — 30 Mahl so viel reinem und wo möglich heissem Wasser. Letzteren sammle man nun auf ein Filter, glühe ihn nach dem Trocknen in einem saubern hessischen Schmelztiegel bis zur Verjagung aller Feuchtigkeit, und bis er vollkommen braunroth erscheint, unter öfterem Umrühren, wozu ½ stündige bis 1stündige mässige Rothglühhitze nöthig ist, und bewahre das erhaltene rothe Oxyd in saubern Gefässen auf. Ist man mit einem saubern eisernen Topfe versehen, so ist es besser, dass man die Eisenvitriollauflösung darin bis zum Sieden erhitzt, und durch die alkalische Lauge siedend zerlegt; denn hierdurch geht ein grosser Theil Kohlenstoffsäure des kohlenstoffsauren Eisenoxyds verloren, der Niederschlag wird dadurch dichter, und wird sich leichter aussüssen lassen; übrigens verfährt man dabey, wie angeführt worden ist. Die concentrirten Salzflüssigkeiten können an Orten, wo das Feuermaterial nicht theuer ist, verdunstet und durchs Krystallisiren vermittelst des Abkühlens auf schwefelsaures Kali oder Natron benutzt werden.

Ferner läſst ſich auch noch ein rothes Eiſenoxyd erhalten, wenn man das Eiſen in Salpeterſäure auflöſt, und die dadurch entſtandene Flüſſigkeit eindickt und glühet.

§. 126.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des rothen Eiſenoxyds nach vorſtehender Vorſchrift.

Das grüne ſchwefelſaure Eiſen beſteht aus Schwefelſäure und ſchwarzem Eiſenoxyde. Wird dieſes im aufgelöſten Zuſtande mit kohlenſtofffaurem Kali oder Natron in Berührung geſetzt, ſo erfolgt eine Austauſchung der Beſtandtheile, die Schwefelſäure des ſchwefelſauren Eiſens tritt an das Kali oder Natron, und bildet ſchwefelſaures Kali oder Natron (vitriolisirten Weinſtein, Glauberſalz). Das ſchwarze Eiſenoxyd hingegen tritt an die Kohlenſtofffäure und fällt damit grünlich oder grünlich weiſs gefärbt als kohlenſtoffſaures Eiſen nieder, das beym Sieden einen Theil und beym Glühen alle Kohlenſtofffäure verliert. Das ſchwarze Oxyd geht ſchon im noch feuchten Zuſtande beym Trocknen und noch in Verbindung von etwas Kohlenſtofffäure zum Theil in rothes Oxyd, durchs Anziehen des Sauerſtoffs aus der Luft, über, und die Verwandlung des mit der Kohlenſtofffäure verbundenen ſchwarzen Eiſenoxyds in rothes wird durch das Glühen vollendet, wobey theils der Sauerſtoff eines Theils der Feuchtigkeit, welche das getrocknete kohlenſtofffaure Eiſenoxydul noch enthält, theils der Sauerſtoff aus der atmoſphäriſchen Luft von dem noch unveränderten ſchwarzen Eiſenoxyde angezogen wird.

§. 127.

Beſchreibung der Eigenſchaften des rothen Eiſenoxyds.

Das rothe Eiſenoxyd beſitzt eine dunkelbraunrothe, auch wohl rothbraune Farbe und ſtellt ſtark geglüht ein rauhes Pulver dar, welches geſchmack- und geruchlos

ist und vom Magnet nicht angezogen wird. Ausser der Salzsäure ist es in allen Säuren sehr wenig auflöslich, jedoch gilt diese Angabe nur von dem geglüheten, da das feuchte sowohl, als auch das getrocknete, nicht geglühte weit leichter, fast in allen Säuren auflöslich ist. Die Auflösungen davon sind rothgelb, oder im gesättigten Zustande auch wohl gelbroth und braunroth gefärbt, und aus ihnen läfst sich durch reines Kali, Natron und Ammonium ein braunrothes Oxyd wieder ausscheiden; da hingegen das blausaure Eisenkali einen blauen Niederschlag (Berlinerblau) daraus fällt. Das rothe Eisenoxyd enthält in 100 Theilen 70½ regulinisches Eisen und 29½ Sauerstoff.

§. 128.

Prüfungsmethode des rothen Eisenoxyds auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Als mögliche Verunreinigungen des rothen Eisenoxyds könnte man folgende ansehen: 1) die durch Kupfer, wenn gewöhnliches damit verunreinigtes grünes schwefelsaures Eisen zur Bereitung des rothen Eisenoxyds auf die angeführte Art angewendet worden wäre; 2) die durch Kieselerde, wenn eine kieselerdehaltige Potasche zur Niederschlagung gebraucht worden war; 3) die durch den Rückstand von der Bereitung des Vitriolöls aus dem gemeinen grünen Vitriol (*Colcothar Vitrioli*). Die Methode, die Verunreinigung eines Stoffs durch Kupfer zu entdecken, ist schon §. 54. angeführt worden; die durch Zink läfst sich folgender Maafsen darthun: Man menge etwas des zu prüfenden Eisenoxyds mit dem ¼ Theil Kohlenpulver innigst, thue das Gemenge in ein kleines Retörtchen von starkem grünen Glase, lege es in einen Schmelztiegel mit Sand, so dafs dessen Kugel damit völlig eingehüllt ist, gebe hierauf ein heftiges Weifsglühfeuer, wobey jedoch der Retortenhals möglich kalt zu halten ist. Nach ½ stündigem Glühen un-

terſuche man das Retörtchen; findet ſich im Halſe metalliſches Zink, oder im Fall, daſs dieſes ſchon wieder oxydirt worden wäre, ein weiſses, geglüht gelb werdendes, Pulver, ſo iſt der Zinkgehalt dargethan. Auch kann man durch allmähliges tropfenweiſses Hinzuthun einer Auflöſung von kohlenſtofffaurem Kali zu einer Auflöſung eines ſolchen, der Verunreinigung mit Zinkoxyd verdächtigen, braunen Eiſenoxyds in Salzſäure, die Gegenwart des Zinks darthun; denn bey einem ſolchen Verfahren wird anfangs das rothe Eiſenoxyd, zuletzt aber das weiſse Zinkoxyd niederfallen, welches letztere ſich durchs Gelbwerden beym Glühen und Weiſswerden beym Erkalten ſehr auszeichnet. Die Verunreinigung eines Eiſenoxyds mit Kieſelerde läſst ſich durchs Sieden eines, einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen, Oxyds mit einer genugſamen Menge concentrirter reiner Salzſäure (8 — 10 Theile) in einem Glaſe entdecken. Löſt ſich alles Oxyd auf, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen, ſo iſt es von Kieſelerde rein; bleibt hingegen ein weiſser ſandiger, rauh anzufühlender Rückſtand beym Auflöſen zurück, ſo iſt die Gegenwart der Kieſelerde bewieſen. Ob ein der Verfälſchung durch den Rückſtand von der Deſtillation des Vitriolöls durch ſein Aeuſseres verdächtiges, rothes Eiſenoxyd wirklich damit verfälſcht ſey, läſst ſich aus Folgendem erweiſen: Man bewirke eine Auflöſung einer Portion deſſelben in Salzſäure auf die angeführte Art, prüfe einen Theil davon, wie ſchon ebenfalls angeführt worden, auf Kupfer und Zink. Findet man nun eins oder das andere dieſer Metalle, oder beide, ſo iſt jene Verfälſchung als ausgemacht anzuſehen; und wird der andere Theil der Auflöſung durch ſalzſaures Baryt ſtark getrübt, welches durch einen Hinterhalt von Schwefelſäure, welchen das Eiſenoxyd des Eiſenvitriols bey der Deſtillation des Vitriolöls immer zurückhält, bewirkt wird, ſo erleidet die angeführte Verfälſchung vollends keinen Zweifel mehr.

f) Von den Spiefsglanzoxyden.

(Spiefsglanzkalk. Antimoniumkalk. *Stibium oxydatum.*)

§. 129.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Spiefsglanzoxyde unterſcheidet man bis jetzt zwey: 1) das gelblichweifse Spiefsglanzoxyd (Spiefsglanzoxydul, unvollkommenes Spiefsglanzoxyd, Spiefsglanzſchnee, *Stibium oxydulatum*, *Stibium oxydatum luteo - album*, *Nix antimonii*); 2) das weifse Spiefsglanzoxyd (Spiefsglanzoxyd, vollkommenes Spiefsglanzoxyd, weifser Spiefsglanzkalk, ſchweifstreibender Spiefsglanz, mineraliſcher Bezoar, *Stibium oxydatum*, *Stibium oxydatum album*, *Antimonium diaphoreticum*, *Ceruſſa antimonii*, *Bezoardicum minerale*).

Beide Oxyde kommen in mancherley Formen in oxydähnlichen Zuſtänden in der pharmaceutiſchen Chemie vor.

Die Art der Darſtellung des gelblichweifsen Spiefsglanzoxyds im reinen Zuſtande und die Erkenntnifs ſeiner wahren Natur wurde erſt in neuern Zeiten entdeckt; früher jedoch kannte man ſchon oxydähnliche Stoffe, welche das reine gelblichweifse Spiefsglanzoxyd als Baſis enthielten, und von denen blofs die ſilberfarbenen Spiefsglanzblumen, welche man beym Röſten des Spiefsglanzmetalls und des Schwefelſpiefsglanzes erhielt, und ſchon den alten Chemikern, beſonders Lemery, bekannt waren, unterſchieden wurden. So ſoll ſchon das graue Spiefsglanzoxyd (Spiefsglanzaſche, grauer Spiefsglanzkalk), eine Verbindung von gelblichweifsem Spiefsglanzoxyd und Schwefelſpiefsglanz, von Pedacius Dioſcorides, der im erſten Jahrhundert nach Chriſti Geburt im Zeitalter Nero's lebte, durchs Röſten des Schwefelſpiefsglanzes dargeſtellt worden ſeyn. Beſtimmt angeführt wurde es aber

zuerſt vom Aetius im 6ten Jahrhundert, ſo wie auch das Verfahren es darzuſtellen genauer erſt im 8ten Jahrhundert von Geber oder Dſchafar beſchrieben wurde.

M. ſ. *Liber inveſtigationum*, S. 220.

Und Baſilius Valentinus giebt nun endlich im 15ten Jahrhundert die Handgriffe genau an, welche angewendet werden müſſen, um die Spieſsglanzaſche aus dem Schwefelſpieſsglanz mit Vortheil darzuſtellen, wie ſie noch heutiges Tages angewendet werden.

M. ſ. deſſen *Currus triumphalis antimonii*. Toloſ. 1656. S. 53.

Ein anderes chemiſches Präparat, welches zur Baſis das weiſsgelbe Spieſsglanzoxyd hat, und von dem vorhin angeführten nur der Form nach verſchieden iſt, das verglaſete graue Spieſsglanzoxyd (Spieſsglanzglas), welches eine Auflöſung eines Theils Schwefelſpieſsglanzes im geſchmolzenen gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyde iſt, ſcheint auch Baſilius Valentinus zuerſt durchs Schmelzen aus dem grauen Oxyde des Spieſsglanzes dargeſtellt zu haben, auf die Art, wie man jetzt noch gröſstentheils verfährt, um ſolches zu gewinnen.

M. ſ. a. a. O.

Späterhin trugen mehrere Chemiker, unter andern Georg Ernſt Stahl zu Halle (1702), durch mehrere Verſuche zur richtigen Bereitung des Spieſsglanzglaſes bey.

Auch Dehne ſtellte 1780 über dieſen Gegenſtand Verſuche an, aus welchen unter andern hervorging: 1) daſs das Schwefelſpieſsglanz nicht zu lange geröſtet werden müſſe, wenn man den Rückſtand zum Spieſsglanzglaſe benutzen wolle; weil es ſonſt zu viel Schwefel verlöre, und daher ein ſchmutziggelbes Oxyd liefere, das jedoch durch einen Zuſatz von Schwefelſpieſsglanz wieder rubinroth werde; 2) daſs das Schwefelſpieſsglanz hinreichend genug geröſtet werde, weil ſonſt zu

viel Schwefel beym rückſtändigen Oxyde bleibe, welcher beym Schmelzen dieſes ein ſchwarzes oder dunkelbraunes Glas verurſache.

M. ſ. Grell's chemiſches Journal, III. 79—81.

Auch Bergmann, der über dieſen Gegenſtand Verſuche anſtellte, trug 1782 zu deſſen Aufklärung das Seinige bey, und zeigte unter andern, daſs zum Gelingen der Bereitung des Spieſsglanzglaſes aus Spieſsglanzaſche gehöre, daſs dieſe beym Röſten noch einige wahrzunehmende glänzende Punkte behalte. Auch zeigte er, daſs das Spieſsglanzglas immer einen Antheil Schwefel enthalte, und lehrte es durchs Schmelzen 1 Theils Schwefel mit 8 Theilen ſchweiſstreibenden Spieſsglanzkalkes bereiten.

M. ſ. T. Bergmann reſp. F. W. Männerkranz *obſervat. chem. de antimonialibus ſulph.* Upſal. 1782. 4. und *Opuſc. phyſica et chymica*, III. 168. §. 3.

Göttling und Sprenger prüften 1791 das von Bergmann vorgeſchriebene Verfahren, das Spieſsglanzglas aus Schwefel und ſchweiſstreibendem Spieſsglanze zu bereiten, und verſicherten, es ſey ihnen dadurch ſelten oder nie gelungen, ein durchſichtiges Glas des Spieſsglanzes darzuſtellen, und die Urſache davon müſſe in einer zu groſsen Portion Schwefel, die Bergmann vorgeſchrieben habe, liegen.

M. ſ. Göttling's Almanach für Scheidekünſtler und Apotheker, 1792. S. 52.

Durch dieſes Miſslingen, und durch die Vermuthung, daſs wohl zu viel Schwefel an demſelben Schuld ſey, veranlaſst, ſtellte Sprenger 1792 noch mehrere Verſuche über dieſen Gegenſtand an, die ihn belehrten, daſs jene Vermuthung richtig geweſen ſey, und daſs 1 Theil Schwefel zu 16 Theilen ſchweiſstreibendem Spieſsglanze hinreichend ſey, um damit ein ſchönes rothes Spieſsglanzglas zu bilden.

An e. a. O. 1795. S. 181 u. f. f.

Prouſt, der 1802 eine ganze Reihe von Verſuchen über die Darſtellung und Theorie des Spieſsglanzglaſes angeſtellt hat, klärte dieſen Gegenſtand völlig auf, und zeigte zuerſt, daſs dieſes Präparat keine bloſse Verbindung von Schwefel und Spieſsglanzoxydul ſey, ſondern als eine Auflöſung eines Theils Schwefelſpieſsglanz in gelblich weiſsem Spieſsglanzoxyde angeſehen werden müſſe. Zugleich fand er, daſs das ſchönſte Spieſsglanzglas durchs Schmelzen 1 Theils Schwefel mit 24 Theilen gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyds, oder durchs Schmelzen 1 Theils Schwefelſpieſsglanz mit 8 Theilen deſſelben Spieſsglanzoxyds erhalten werden könne.

M. ſ. *Journal de Phyſique* 1802, Tom. LV. p. 525—544, und das neue allgemeine Journal der Chemie, 5. Band, S. 545—572. 1805.

Ohngeachtet dieſer verſchiedenen neuerlich vorgeſchlagenen Methoden, das Spieſsglanzglas zu bereiten, ſo haben doch nachher die meiſten ſpätern Chemiker den praktiſchen Werth und Vortheilhaftigkeit der ältern Methode, dieſes Präparat darzuſtellen, anerkannt, und befolgen ſie.

Ein anderes Präparat, welches zur Baſis das gelblichweiſse Spieſsglanzoxyd enthält, iſt das braunrothe Spieſsglanzoxydul (Metallſafran, Spieſsglanzſafran, *Stibium oxydulatum fuſcum*, *Stibium oxydulatum ſulphuratum ſemivitreum*), welches nach Prouſt ein ſchwefelſpieſsglanzhaltiges gelblichweiſses Spieſsglanzoxyd iſt.

Dieſes Präparat führt Baſilius Valentinus ſchon an, allein deſſen Vorſchrift dazu iſt voll unnöthiger Weitſchweifigkeiten.

M. ſ. d. chemiſche Schriften, S. 429—457, und *Currus triumphalis antimonii*, p. 93—110.

Doch wird deſſen Erfindung auch von Vielen Ruland dem ältern aus Freyſingen zugeſchrieben, von wel-

chem es auch den Namen *Crocus metallorum Rulandi* führt; jedoch weicht sein Verfahren von dem des B. Valentinus ab.

M. s. Joh. Quercetani *Pharmac. dogm. rest.* Paris 1607. p. 104; ferner *Secreta Spagyrica, sive plerorumque medicamentorum Rulandiorum genuin. descript. cum scholiis* Ehrenfried. Hagendorn. Jenae, 1676.

Die bessere Vorschrift zu diesem Mittel, so wie sie noch jetzt fast überall eingeführt, und in den chemischen Werken aufgenommen worden ist, gab N. Lemery 1726.

M. s. dessen *Cours de Chimie*, 1726. S. 588.

Proust war es, der 1802 auch Licht über diesen Gegenstand brachte, und zeigte, dass das letzt angeführte Präparat eine Auflösung einer Portion Schwefelspiessglanz in weissgelbem Spiessglanzoxyde (Spiessglanzoxydul) sey.

M. s. *Journal de Physique*, 1802. T. LV. p. 325—344; ferner Neues allgem. Journal der Chemie von Gehlen, 5. Band, S. 543—572.

Das Algarothpulver, eine Verbindung des gelblichweissen Spiessglanzoxyds mit Salzsäure mit Ueberschuss des Oxyds, das im 16ten Jahrhundert von Algarothi und Paracelsus entdeckt wurde, hielt man, ohngeachtet schon Lemery den Säuregehalt dargethan hatte, bis auf die neuesten Zeiten für ein reines unvollkommenes Spiessglanzoxyd, wo endlich Thenard 1800 den Säuregehalt und die wahre Natur des Algarothpulvers durch Versuche ausser Zweifel setzte.

M. s. d. *Annales de Chimie*, Tom. XLII. S. 257 u. f. f. und die Uebersetzung davon in Trommsdorff's Journal, 9 Band. 2. St. S. 174—199.

Proust zeigte hierauf 1802 in dem Sieden des Algarothpulvers mit einer Auflösung von unvollkommen

kohlenſtofffaurem Kali oder Natron ein Mittel, ein reines gelblichweiſses Spieſsglanzoxyd darzuſtellen.

M. ſ. h. das *Journal de Phyſique*, 1802. Tom. LV. p. 525—544. und das neue allgemeine Journal der Chemie von Gehlen, 5. Band, S. 548—549.

Eben derſelbe zeigte zu gleicher Zeit noch ein anderes vortheilhafteres Verfahren, ein ſolches Spieſsglanzoxyd rein darzuſtellen, im Schmelzen des vollkommen weiſsen Spieſsglanzoxyds (*Antimonium diaphoreticum*) mit reguliniſchem Spieſsglanze, wobey eine Theilung des Sauerſtoffs Statt findet. Ein Verfahren, welches Bucholz 1809 näher beſtimmte und berichtigte.

M. ſ. Prouſt Abhandlung a. e. l. a. O. S. 560 u. f. f. und Bucholz Almanach für Scheidekünſtler und Apotheker, 1810. S. 112—122.

Noch ein anderes Mittel, ſich ein ſolches reines Spieſsglanzoxyd zu verſchaffen, zeigte Bucholz 1809 in dem leicht zu bereitenden ſalpeterſauren Spieſsglanzoxydule und deſſen hinreichendem Auslaugen mit groſsen Mengen Waſſer.

M. ſ. e. a. Almanach für Scheidekünſtler und Apotheker, S. 52—57.

Ein reines weiſses oder vollkommenes Spieſsglanzoxyd darzuſtellen, iſt ebenfalls eine Entdeckung neuerer Zeiten. Als ein ſolches erkannte man früher den ſogenannten ſchweiſstreibenden Spieſsglanzkalk (*Antimonium diaphoreticum*), welchen ebenfalls Thenard als eine Verbindung von weiſsem Spieſsglanzoxyde und Kali nachgewieſen hat, aus welchem ſich durch Digeſtion mit reiner Salpeterſäure das Kali ausziehen und das Oxyd rein darſtellen läſst. Auch die *Ceruſſa antimonii*, die ſogenannte Perlmaterie und das *Bezoardicum minerale* ſind nicht als reine weiſse Spieſsglanzoxyde dargethan worden.

Das

Das kalihaltige weifse Spiefsglanzoxyd, welches in unfern Tagen allein noch von den eben genannten als Arzneymittel angewendet wird, war fchon dem Bafilius Valentinus im 15ten Jahrhundert bekannt. Diefer erhielt es durch dreymahliges Verpuffen des Schwefelfpiefsglanzes und feines jedes Mahl ausgewafchenen Rückftandes mit gleichen Theilen Salpeter, Ausziehen des letzten Rückftandes mit Weingeift, mehrmahliges Abbrennen von Weingeift über diefen und andern unwefentlichen Bearbeitungen, ohne eine eigentliche vollftändige Auswafchung mit Waffer dabey anzuwenden.

M. f. deffen gefammte chemifche Schriften S. 598.

Späterhin wurde diefe Procedur des Bafilius Valentinus bey Bearbeitung diefes Präparats allmählig von den Chemikern abgeändert und vereinfacht, und endlich vorzüglich durch Neumann, der in der erften Hälfte des 18ten Jahrhunderts lebte, durch Wiegleb, der gegen Ende jenes Jahrhunderts vorzüglich wirkte, und durch den gleichzeitigen Hagen das richtige Verhältnifs des zur vollftändigen Verpuffung des Schwefelfpiefsglanzes gehörigen Salpeters zu $2\frac{1}{2}$ Theil auf 1 Theil jenes feftgefetzt.

M. f. Neumann's *Praelectiones chem.* p. 1475; ferner Wiegleb's Handbuch der Chemie, II. S. 475; Schlegel's und Wiegleb's deutfches Apothekerbuch, II. 1797. S. 558; und endlich Hagen in deffen Lehrbuch der Apothekerkunft, und in feinem Grundrifs der Chimie §. 695.

Endlich verbefferten die Herausgeber der *Pharmacopoea boruffica* das Verfahren, das erwähnte Präparat zu bereiten, dadurch, dafs fie zur Abfcheidung eines Theils in dem Kali aufgelöften weifsen Spiefsglanzoxyds, welches Kali von der Verpuffung des Salpeters zurückbleibt, ehe die Abfonderung der erften Abwafchflüffigkeit vorgenommen wird, verdünnte Schwefelfäure zuzufetzen vorfchrieben.

M. f. die *Pharmacopoea boruffica* p. 143. 149.

§. 130.

Beste Bereitungsart des verglaften Spiefsglanzoxyds.

Das Spiefsglanzglas (verglaftes, fchwefelfpiefsglanzhaltiges, gelblichweifses Spiefsglanzoxyd, verglaftes Spiefsglanzoxydul, *Vitrum antimonii*, *Stibium oxydulatum vitrificàtum*) wird am beften und vortheilhafteften auf folgende Art dargeftellt: Eine beliebige Menge gröblich gepülvertes Schwefelfpiefsglanz breite man in einer unglafurirten irdenen Schale oder Pfanne, oder, in deren Ermangelung, in einem fchief gelegten heffifchen Schmelztiegel $\frac{1}{4}$ Zoll hoch aus, röfte die Maffe unter beftändigem Umrühren mit einem porcellanenen, oder, in deffen Ermangelung, auch eifernen Spatel, im Freyen, oder in einem mit guten Luftzügen verfehenen Laboratorium, bey einem anfangs fehr mäfsigen und allmählig fo zu verftärkenden Kohlenfeuer, dafs das Pulver des Schwefelfpiefsglanzes zwar Schwefeldämpfe ausftöfst, aber nicht zufammenbackt. Sollte dennoch durch irgend einen Umftand, durch zu ftarkes Erhitzen oder unterlaffenes Umrühren, die Maffe klümperig geworden feyn, fo mufs fie abgekühlt, nach dem Erkalten wieder gepülvert, und wie vorhin, jedoch mit mehr Vorficht, der Schwefel durchs Röften völlig entfernt werden. Gegen das Ende der Arbeit, wenn fchon der gröfste Theil Schwefel entfernt ift, kann die Hitze etwas vermehrt werden. Bey diefem allmählig zu erhöhenden Hitzgrade mufs die Röftung fo lange fortgefetzt werden, bis zuletzt beym dunkeln Rothglühen die geröftet werdende Maffe faft nicht mehr raucht und eine grauweifsliche oder grauröthlich weifse Farbe angenommen hat. Ift diefer Zeitpunkt eingetreten, fo nehme man das Gefäfs vom Feuer, laffe das Pulver erkalten, welches das graue Spiefsglanzoxyd oder Spiefsglanzafche (graues fchwefelhaltiges Spiefsglanzoxyd, *Stibium oxydatum griseum*, *Stibium oxydulatum*, *Stibium oxydatum griseum parum sulphuratum*; *Cinis anti-*

monii) ist. Fünf Theile Schwefelspiefsglanz pflegen gemeiniglich 3 Theile und eine Kleinigkeit darüber von grauem Oxyde zu geben. Die Arbeit des Entschwefelns und des Oxydirens selbst dauert nach Verschiedenheit der angewandten Menge des Schwefelspiefsglanzes, der Gröfse der Gefäfse zum Röften und der gehörigen Regierung des Feuers 12, 24 bis 48 Stunden. Um nun das Spiefsglanzglas aus diesem erhaltenen grauen Oxyde darzustellen, fülle man einen guten, von Eisenflecken möglich freyen, hessischen Schmelztiegel damit bis zur Hälfte, höchstens $\frac{2}{3}$ an, stelle ihn in einem gut ziehenden Windofen, nachdem man ihn durchs Zudecken mit einem wohlpassenden Ziegelstück gegen hineinfallende Kohlen und Asche gesichert hat, auf ein Ziegelstück, und umgebe ihn behutsam mit todten und glühenden Kohlen, damit er nicht durch zu schnelles Erhitzen reifse. Ist der Tiegel gehörig durchhitzt, so vermehre man das Feuer schnell bis zum Rothglühen des Tiegels, damit das Spiefsglanzoxydul schnell in Flufs komme. Sollte dies beym mäfsigen Rothglühen nicht erfolgen, so suche man es durch Zusatz von 1 bis 2 Drachmen Schwefelspiefsglanz auf 1 Pfund des im Flufs begriffenen Spiefsglanzoxyduls zu bewirken. Wenn die vollkommen fliefsende Masse beym Herausnehmen mit einem erwärmten Pfeifenstiel nach dem Erkalten noch nicht gehörig gesättigte rothe Farbe besitzt, so setze man noch etwas Schwefelspiefsglanz von Zeit zu Zeit hinzu, und zwar so lange, bis etwas der herausgenommenen Masse die gehörige Klarheit und Röthe hat. Gegentheils aber, wenn sich eine Probe des Spiefsglanzglases zu dunkel zeigen sollte, so kann durch einen allmähligen, drachmenweise zu veranstaltenden, Zusatz von gelblichweifsem Spiefsglanzoxyde die Farbe desselben verschönert und die Durchsichtigkeit vermehrt werden. Hat das Glas auf die angezeigte Weise seine gehörige Farbe und Klarheit erhalten, so giefst man es auf ein heifses glattes Metallblech sehr dünn aus, läfst es,

um Riſſe und Sprünge zu vermeiden, ſehr langſam erkalten, und hebt die, mit einem ſaubern Tuche von einem Beſchlag von weiſsem Oxyde auf der Oberfläche gereinigten, Bruchſtücke in einem ſaubern wohl zu verſchlieſsenden ſteinernen oder gläſernen Gefäſse auf.

Im Nothfalle, wenn man kein graues Spieſsglanzoxyd vorräthig hat und ſehr ſchnell ein Spieſsglanzglas bereiten ſoll, ſo kann man auch auf eine der in §. 129. angeführten Methoden dieſes Präparat, jedoch mit weniger Vortheil, darſtellen.

§. 131.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des verglaſten gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyds.

Beym hinlänglichen Erhitzen des Schwefelſpieſsglanzes beym Zutritt der Luft entweicht deſſen Schwefel, durch Anziehung eines Antheils Sauerſtoffs aus der umgebenden Luft und durch die dadurch erfolgende Verwandlung in ſchwefelige Säure, bis auf einen mehr oder weniger geringen Antheil, und das Spieſsglanzmetall geht zugleich durch Aufnahme von Sauerſtoff in einen unvollkommen oxydirten Zuſtand, in den des Spieſsglanzoxyduls oder des gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyds, über; ſo daſs man den Rückſtand entweder als ein Gemenge von gelblichweiſsem Spieſsglanzoxyde und etwas Schwefelſpieſsglanz, oder als ein geſchwefeltes Spieſsglanzoxydul anſehen kann, wovon aber wohl das erſtere deshalb das wahrſcheinlichſte iſt, weil man noch immer glänzende Bruchſtücke vom Schwefelſpieſsglanz am Ende des Röſtens darin antrifft. Wird dieſes Gemenge von Schwefelſpieſsglanz und Spieſsglanzoxydul mit einander geſchmolzen, ſo entſteht eine innige glasartige Verbindung, welche, nach Prouſt's Verſuchen, als eine bloſse Auflöſung eines Antheils Schwefelſpieſsglanzes im gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyde (Spieſsglanzoxydul) anzuſehen iſt. Denn auſser andern Verſuchen

beweiſet Prouſt dieſe Angabe auch noch 1) durch denjenigen, in welchem er 8 Theile Spieſsglanzoxydul mit 1 Theil Schwefelſpieſsglanz zu einem ſchönen rothen Spieſsglanzglaſe, ohne die mindeſte Entwickelung von ſchwefeliger Säure, vereinigte, die doch hätte Statt finden müſſen, wenn der Schwefel des Spieſsglanzes dabey auf Koſten des Sauerſtoffs eines Theils des Spieſsglanzoxyduls in einen oxydirten Zuſtand übergegangen wäre; 2) durch denjenigen, in welchem das reine Spieſsglanzmetall nicht die geringſte Neigung, eine Verbindung mit dem bloſsen Spieſsglanzoxydule durchs Schmelzen einzugehen, zeigte. Ein wenig zu viel Schwefelſpieſsglanz iſt Urſach einer zu dunkeln, und etwas zu wenig einer zu hellen Farbe des Spieſsglanzglaſes, welche Fehler daher bald durch Zuſatz von Schwefelſpieſsglanz, bald durch den von Spieſsglanzoxydul abzuändern ſind. Kohlige Stoffe und Eiſen ſind deshalb bey dieſer Arbeit zu vermeiden, weil ſie oft Urſache des Mifslingens des Präparats durch eine verurſachende zu dunkle, durch kein Mittel zu verbeſſernde Farbe ſind, welche die erſtern durch vollſtändige Desoxydation einer Portion Spieſsglanzoxydul bewirken.

§. 132.

Beſchreibung der Eigenſchaften eines reinen verglaſten Spieſsglanzoxyduls.

Ein gutes Spieſsglanzglas iſt ziemlich durchſichtig, gelbröthlich, rubinröthlich oder hyacinturöthlich gefärbt, klingt in gröſsern Stücken beym Anſchlagen, und iſt leicht zerbrechlich. In Waſſer iſt es unauflöslich; dagegen findet ſeine Auflöſung im gepülverten Zuſtande beynahe in allen Säuren ziemlich leicht Statt, vorzüglich in der Salzſäure und Weinſteinſäure, und auch im ſauren weinſteinſauren Kali (gereinigter Weinſtein), mit welchem letztern es Brechweinſtein bildet. Die ſchwächern Säuren laſſen dabey rothbraune

kermesartige Flocken zurück; die ſtärkern hingegen, wie die concentrirte Salzſäure, in hinreichender Menge damit in Berührung geſetzt, hinterlaſſen nur etwas blaſsröthlich gefärbte Schwefelflocken. Dieſes Präparat zeichnet ſich übrigens durch ſeine Eigenſchaft, in kleinen Portionen das heftigſte Erbrechen zu erregen, aus. Mit Potaſche und etwas Kohle geſchmolzen, läſst ſich das Spieſsglanzoxydul des Spieſsglanzglaſes leicht zu Spieſsglanzmetall wieder herſtellen.

§. 133.

Prüfung des Spieſsglanzglaſes auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Verfälſchungen oder Verunreinigungen des Spieſsglanzglaſes, vorzüglich des im Handel vorkommenden, von Fabriken gezogenen, möchten wohl nur die durch beygeſchmolzene Kieſelerde, die durch beygemengtes Bleyglas und die durch einen groſsen Gehalt von Eiſenoxyd ſeyn. Die beiden erſten laſſen ſich aus Folgendem darthun: Man digerire eine ſattſame Menge eines ſolchen der Verfälſchung auf die angegebene Art verdächtigen fein gepülverten Spieſsglanzglaſes in einem Arzneyglaſe oder Kölbchen mit ſo viel concentrirter Salzſäure, bis die ganze Maſſe aufgeſchloſſen iſt. Bleibt kein Rückſtand von erdiger oder ſalziger Beſchaffenheit, ſondern bloſs ein wenig röthlich gefärbter Schwefel, ſo iſt es rein von jenen Verfälſchungen; gegentheils wird ein Rückſtand in Form einer Gallerte oder eines ſandigen Pulvers Verfälſchung durch Kieſelerde, und glänzende kryſtalliniſche Flocken, die, zwiſchen Flieſspapier ſorgfältig abgewaſchen, in Waſſer aufgelöſt, aus der klaren Auflöſung durch Schwefelſäure einen weiſsen Niederſchlag von ſchwefelſaurem Bley fallen laſſen, Verfälſchung durch Bleyglas zu erkennen geben. Was die Beymiſchung von Eiſenoxyd betrifft, ſo wird ſich ſolche theils durch die geſättigt röthlich gelbe Farbe einer Auflöſung von etwas eines

ſolchen Spieſsglanzglaſes in concentrirter Salzſäure, theils durch einen ſtarken blauen Niederſchlag, welchen eine Auflöſung von blauſaurem Eiſenkali, zu der mit 20 Mahl ſo viel verdünnten und von dem dadurch entſtehenden weiſsen Niederſchlage abfiltrirten Auflöſung geſetzt, machen wird, erkennen laſſen.

§. 134.

Beſte Bereitungsart des halbverglaſten braunrothen Spieſsglanzoxyduls.

Das halbverglaſte braunrothe Spieſsglanzoxydul (halbverglaſtes ſchwefelſpieſsglanzhaltiges gelblichweiſses Spieſsglanzoxyd, Metallſafran, Spieſsglanzſafran, *Stibium oxydulatum fuſcum ſemivitrificatum, Crocus metallorum, Crocus antimonii*) wird am beſten auf folgende Art dargeſtellt: Reinen Schwefelſpieſsglanz und getrocknetes ſalpeterſaures Kali, von jedem dem Gewichte nach gleichviel und in beliebiger Menge, miſche man genau zu einem feinen Pulver, trage das Gemengé in einen reinen etwas erwärmten eiſernen Topf oder Mörſer, und entzünde es durch Hülfe einer glühenden Kohle. Nach dem Statt gefundenen lebhaften Verpuffen, wobey das Gemenge, wenn es einige Pfunde betrug, in dünnen glühenden Fluſs kommt, wird die erkaltete Maſſe, welche die ſogenannte trocken bleibende Spieſsglanzleber (*Hepar antimonii ſiccum*) darſtellt, ſehr fein gepülvert, und ſo lange und ſo oft in einem eiſernen Topfe mit friſchem reinen Waſſer ausgekocht und ausgewaſchen, bis das Waſſer geſchmacklos abläuft. Hierauf wird der braunrothe Rückſtand auf ein Filter geſammelt, getrocknet und als das verlangte Präparat wohl aufbewahrt. Zu bemerken iſt es aber, daſs, wenn das zu verpuffende Gemenge mehr als 4 Pfund beträgt, und der Mörſer oder Topf nicht auſserordentlich groſs und weit iſt, es nothwendig wird, das Gemenge auf mehrere Mahle zu verpuffen, weil

ſonſt leicht bey der in jenem Fall entſtehenden zu groſsen Erhitzung ein zu groſser Antheil deſſelben ohne dieſe Vorſicht mechaniſch fortgeſchleudert werden könnte.

§. 135.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des halbverglaſten braunrothen Spieſsglanzoxyduls.

Wenn Schwefelſpieſsglanz und ſalpeterſaures Kali im glühenden Zuſtande mit einander in Berührung geſetzt werden, ſo entſteht jederzeit eine Oxydation des Schwefels und des Spieſsglanzmetalls durch Anziehung des Sauerſtoffs der Salpeterſäure des ſalpeterſauren Kali's durch dieſelben; und war eine hinreichende Menge ſalpeterſaures Kali zugegen, ſo wird der Schwefel und das Metall dabey vollkommen geſättigt und in Schwefelſäure und in weiſses Spieſsglanzoxyd verwandelt wobey gleichzeitig der andere Beſtandtheil der Salpeterſäure, der Stickſtoff, mehr oder weniger des Sauerſtoffs beraubt, als ſalpetrige Säure, Salpetergas oder als reines Stickſtoffgas entweicht. War aber, wie bey gegenwärtiger Bereitung, keine dazu hinreichende Menge ſalpeterſaures Kali zugegen, ſo erfolgt die Oxydation auch nur unvollſtändig, es wird dabey ein Antheil Schwefel in Schwefelſäure verwandelt, und das Spieſsglanz geht nur in einen unvollkommen oxydirten Zuſtand, in den des gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyds oder Spieſsglanzoxyduls, über. Das frey gewordene vorher mit der Salpeterſäure verbunden geweſene Kali tritt nun theils mit der gebildeten Schwefelſäure zum ſchwefelſauren Kali, theils mit einem Antheil unzerſtörten Schwefel und etwas Spieſsglanzoxydul zu einem Schwefel-Spieſsglanzoxydul-Kali zuſammen. Noch ein anderer geringer Antheil des letztern (des Kali) vereiniget ſich aber mit einer andern Portion unzerſtörten Schwefel und der gröſsten Menge oxydulirten Spieſsglanzes zu einem Kali-Schwefel-Spieſsglanzoxydul, welche Ver-

bindung Prouft ebenfalls für eine Auflöfung von Schwefelfpiefsglanz in Spiefsglanzoxydul hält, und die auch entfteht, wenn man 3 Theile Spiefsglanzoxydul mit 1 Theil Schwefelfpiefsglanz zufammenfchmilzt. Durch den fich bey der Zerfetzung der Salpeterfäure vermittelft der dabey Statt findednen gröfsern Verdichtung des Sauerftoffs bey feiner Vereinigung mit dem Schwefel und Spiefsglanz, entwickelnden Wärmeftoff, wird nicht nur die ganze Maffe in glühendflüffigen Zuftand verfetzt, fondern auch die Entweichung des im Salpeter enthaltenen Kryftallwaffers und des Salpetergafes oder Stickftoffgafes höchft befchleunigt und durch diefe plötzliche Entweichung das verpuffende Geräufch bewirkt, welches fich dabey äufsert. Beym Flüffigfeyn der glühenden Maffe fcheidet fie fich nun in 2 Theile: in den leichtern obenauf fchwimmenden gelbgrauen löcherig fchlackigen, der ein Gemenge von fchwefelfaurem Kali und fpiefsglanzoxydulhaltigem Schwefelkali ift, und in einen fchwereren dunkelleberbraunen glafigten am Boden befindlichen, der eine Verbindung von Schwefel und Spiefsglanzoxydul mit einem geringen Antheil Kali ift. Durch leichtes Schlagen laffen fich beide Maffen von einander trennen. Beym Auswafchen nimmt das Waffer das fchwefelfaure Kali und das fpiefsglanzoxydulhaltige Schwefelkali auf, und das Schwefelfpiefsglanzoxydul oder halbverglafte braunrothe Spiefsglanzoxydul bleibt unaufgelöft, mit einem geringen Antheil Kali verbunden, zurück. Beym Auflöfen jener auflöslichen Maffe felbft, findet Waffererzerlegung und Bildung von Waffer-ftofffchwefelkali Statt, durch deffen Einwirkung auch die unauflösliche Maffe einen Antheil Schwefelwafferftoff aufnimmt, und dadurch dunkler kermesähnlicher gefärbt wird. Die heifsen Abwafchflüffigkeiten, welche das fpiefsglanzoxydulhaltige Waffer-ftofffchwefelkali und die übrigen Salze enthalten, und auch durch Hülfe des Schwefelkali noch einen Antheil des Schwefelfpiefsglanzoxyduls auflöfen, laffen beym Erkalten braunrothe

Flocken des schwefelwasserstoffhaltigen Spiefsglanzoxyduls (Mineralkermes) fallen, und aus der davon abgesonderten Flüssigkeit läfst sich noch ein pomeranzenfarbener Spiefsglanzschwefel, von etwas dunkler Farbe, durch verdünnte Schwefelsäure, fällen; wozu auch jene Flüssigkeit in ältern Zeiten benutzt wurde.

§. 136.

Beschreibung der Eigenschaften des halbverglasten braunrothen Spiefsglanzoxyduls.

Dieses Präparat ist im gehörig ausgewaschenen Zustande völlig geruch- und geschmacklos, und im Wasser fast unlöslich. Aetzkali löst es nur zum Theil mit Hinterlassung eines Antheils schwefelwasserstoffhaltigen Spiefsglanzoxyduls, Schwefelkaliauflösung aber völlig auf. Die mehresten Säuren, selbst die schwächsten, lösen es bis auf jenen Rückstand von schwefelwasserstoffhaltigem Spiefsglanzoxydule auf. Beym Auflösen in saurem weinsteinsauren Kali und Krystallisiren entsteht Brechweinstein, zu welchem letztern es auch vorzüglich, mitunter gebraucht wird. Mit concentrirter Salzsäure, durch wenig Wärme unterstützt, löst sich alles zum Spiefsglanzöl, Chlorinspiefsglanz (salzsaures Spiefsglanzoxydul), bis auf einen geringen Antheil durch einen Hinterhalt von Wasserstoffschwefel-Spiefsglanzoxyd röthlich gefärbten Schwefel, unter Entwickelung von dabey sich gebildet habendem Schwefelwasserstoffgas, auf. Es erregt beym Menschen oft höchst heftiges Brechen. Von dem Spiefsglanzglase unterscheidet es sich nur durch einen gröfsern Gehalt von Schwefelspiefsglanz, oder, wenn man lieber will, von Schwefel.

§. 137.

Prüfung des halbverglaſten braunrothen Spieſsglanzoxyduls auf mögliche Verfälſchungen oder Verunreinigungen.

Von Verfälſchungen oder Verunreinigungen dürfte wohl nur die mit Eiſenoxyd bey dieſem Präparate vorkommen, wenn der zu deſſen Bereitung abgewendete Schwefelſpieſsglanz etwa eiſenhaltig geweſen wäre, und dieſe würde ſich auf die §. 133. bey der Prüfung des Spieſsglanzglaſes angegebene Weiſe entdecken laſſen.

§. 138.

Beſte Bereitungsart des gelblichweifsen Spieſsglanzoxyds.

Unter den bekannten oben erwähnten Vorſchriften zur Bereitung eines reinen gelblichweifsen Spieſsglanzoxyds (Spieſsglanzoxydul), dürfte wohl die folgende die vortheilhafteſte ſeyn: Man nehme 8 Theile gepülvertes reines chloriniges Spieſsglanz (ſalzſaures Spieſsglanzoxydul mit Ueberſchufs an Oxydul, Algarothpulver), welches auf die unten gehörigen Orts angezeigte Weiſe bereitet worden iſt, und 1 Theil gereinigtes unvollkommen kohlenſtoffſaures Kali (gereinigte Potaſche, Weinſteinſalz), oder 2 Theile kohlenſtoffſaures Natron, bringe das Gemenge in einem ſilbernen Keſſel oder Glaskolben zum Sieden, und erhalte es darin 2 bis 3 Stunden. Hierauf ſondere man durch ruhiges Stehen und behutſames Abgieſsen die Salzflüſſigkeit von den pulverigen Theilen ab, und vollende durch wiederholtes Auswaſchen mit einer hinreichenden Menge deſtillirtem oder Regenwaſſer die Befreyung des Spieſsglanzoxyds von der Salzflüſſigkeit, welches ſich dann als geſchehen darthun wird, wenn die Farbe des durch Eſſig gerötheten Lackmuspapiers, in die letzte Abwaſchflüſſigkeit getaucht, nicht mehr verſchwindet, oder nicht blau wieder hergeſtellt wird. Nach vollendeter Auswaſchung ſammle man das Spieſs-

glanzoxydul auf ein Filter von weifsem Druckpapier, trockne es behutfam und hebe es in einem genau zu verfchliefsenden Glafe, wohl gegen fchwefelige Dünfte, Staub und fonftige Unreinigkeiten verwahrt, auf.

Falls man eben Mangel an Algarothpulver hätte, und fich fchnell ein folches Spiefsglanzoxydul bereiten müfste, fo kann diefes auch auf folgende Weife gefchehen: Man pülvere in einem eifernen Mörfer 3 Theile eifenfreyes Spiefsglanzmetall fein, und vermifche es genau mit 4 Theilen kalihaltigem Spiefsglanzoxydule (fchweifstreibender Spiefsglanz), ftampfe das Gemenge in einen heffifchen Schmelztiegel feft ein, und gebe, nachdem dies gehörig mit einem Stück Ziegelftein bedeckt, und der Tiegel mäfsig durchwärmt worden, lebhaftes Rothglühfeuer. Wenn alles vollkommen fliefst, welches nach Verfchiedenheit der Menge der Materialien in einer Viertel-, halben bis ganzen Stunde der Fall ift, fo erhalte man die fliefsende Maffe noch eine halbe Stunde unter öfterm Umrühren mit einem irdenen Stabe im Flufs, und giefse nach diefem die gefchmolzene Maffe entweder in einen Giefsbuckel aus, oder laffe fie ruhig erkalten. Ift diefes erfolgt, fo fondere man das gefchmolzene Spiefsglanzoxydul von dem zu Boden liegenden nur noch $1\frac{1}{2}$ Theile betragenden Spiefsglanzmetall, zerreibe das Oxyd aufs feinfte, wafche es aufs forgfältigfte mit einer hinreichenden Menge Waffer, zur Abfonderung des anhängenden Kali's aus, welches das angewendete weifse Spiefsglanzoxyd enthielt, und hebe das Oxydul auf die vorhin angeführte Weife auf.

Noch kann durch Oxydation des gepülverten Spiefsglanzmetalls vermittelft allmähligen Uebergiefsens mit verdünnter Salpeterfäure, fo lange als bis keine gelben Salpeterdämpfe mehr entweichen und kein Aufbrauſen mehr entfteht, und gehörigen Auswafchens des entftandenen falpeterfauren Oxyds mit Waffer, fo lange bis die-

ſes das Lackmuspapier nicht mehr röthet, ein reines Spieſsglanzoxydul, doch weniger vortheilhaft, erhalten werden.

§. 139.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey den vorſtehenden Bereitungen des gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyds.

Der Vorgang bey der erſten Bereitungsart iſt folgender: Das Algarothpulver enthält einen Antheil Salzſäure in ſeiner Miſchung, dieſer wird durch das Kochen mit der alkaliſchen Lauge abgeſchieden, und tritt an das Kalf oder Natron, ſich damit zum ſalzſauren Kali oder Natron vereinigend, und die Kohlenſtoffſäure des mit der Salzſäure in Verbindung getretenen Antheils Kali tritt an das Spieſsglanzoxydul, welche Verbindung aber nicht von Dauer iſt, ſondern ſchon von einem andern Antheil unvollkommen mit Kohlenſtofffäure geſättigten Kali aufgehoben wird, wodurch ſolches zu einer vollkommen kohlenſtofffauren Verbindung wird. Das Spieſsglanzoxydul bleibt daher nach gehörigem Auswaſchen zurück.

Bey der angeführten zweyten Bereitungsart iſt der Vorgang folgender: Bey der Berührung des weiſsen kalihaltigen Spieſsglanzoxyds mit dem Spieſsglanzmetall in der Glühhitze entzieht dieſes dem vollkommenen Oxyde einen Antheil Sauerſtoff und geht dadurch in Spieſsglanzoxydul über, ſo wie auch das eines Theils Sauerſtoff beraubte Spieſsglanzoxyd durch jenen Verluſt an Sauerſtoff zu gleicher Zeit in unvollkommenes Spieſsglanzoxyd (Spieſsglanzoxydul) verwandelt wird. Hierdurch tritt das Kali, welches von dem Spieſsglanzoxydul nicht angezogen wird, auſser Verbindung, und kann folglich durchs Auswaſchen mit Waſſer abgeſchieden werden.

Betreffend den Vorgang der dritten Bereitungsart des Spieſsglanzoxyduls, ſo iſt ſolcher dabey folgender: Durch die verdünnte Salpeterſäure wird das Spieſsglanz-

metall nur unvollkommen oxydirt, so dafs gelblichweifses Spiefsglanzoxyd entfteht. Diefe Oxydation gefchieht auf Unkoften eines Theils Salpeterfäure, die durch Verluft des dazu nöthigen Sauerftoffs in Salpetergasgeftalt entweicht, und welches in Berührung mit dem Sauerftoff der atmofphärifchen Luft rothe oder gelbe Dämpfe der falpetrigen Säure bildet. Das gebildete unvollkommene Spiefsglanzoxyd verbindet fich hierauf mit einer andern unzerlegten Portion Salpeterfäure zum falpeterfauren Spiefsglanzoxydul, dafs jedoch durch blofses, in grofsen Mengen damit in Berührung kommendes Waffer wieder zerlegt, und dadurch die Säure vollkommen vom Oxyde getrennt wird.

§. 140.

Befchreibung der Eigenfchaften des gelblichweifsen Spiefsglanzoxyds.

Das gelblichweifse Spiefsglanzoxyd (Spiefsglanzoxydul) zeichnet fich, es mag gewonnen feyn wie es will, durch folgende Eigenfchaften aus: Es befitzt eine fchmutzigweifse ins Gelbliche ziehende Farbe, fchmilzt bey einer mäfsigen Hitze und zeigt fich bey Abhaltung der Luft im Fluffe feuerbeftändig, beym Luftzutritte aber etwas flüchtig. Beym Erkalten nach dem Schmelzen nimmt es kryftallinifche Form an, und die im erhitzten Zuftande zitronengelbe Farbe verfchwindet dabey gröfstentheils wieder. In Berührung mit in Waffer gelöften Schwefelalkalien, Schwefelwafferftoffalkalien und fchwefelwafferftoffhaltigem Waffer, wird es fogleich durch Aufnahme von Schwefelwafferftoff kermesbraun gefärbt. In Berührung mit Spiefsglanzmetall gefchmolzen, bleibt es lange Zeit völlig unverändert. In Waffer ift es etwas auflöslich, in den Säuren auflöslicher, auflöslicher als das weifse vollkommene Spiefsglanzoxyd; vorzüglich leicht aber löft es fich in concentrirter Salzfäure auf, ohne einen Rückftand zu hinterlaffen. Aus-

dieſer ſalzſauren Auflöſung läſst ſich durchs Verdünnen mit Waſſer ein häufiger Niederſchlag fällen, der etwas Salzſäure zurückhält. Mit ſaurem weinſteinſauren Kali vereiniget es ſich zu der Tripelverbindung, dem Brechweinſtein, der in reinen weiſsen Kryſtallen anſchieſst. Es beſitzt einen ſchwachen, Ekel und Erbrechen erregenden, Geſchmack. Nach Prouſt enthält es in 100 Theilen 81½ Spieſsglanzmetall und 18½ Sauerſtoff.

§. 141.

Prüfung des gelblichweiſsen Spieſsglanzoxyds auf mögliche Verfälſchungen oder Verunreinigungen.

Das genannte Präparat dürfte wohl, beſonders wenn es nach der erſten Bereitungsart gewonnen wäre und ſo lange es nicht im Handel vorkommt, keiner Verfälſchung oder Verunreinigung unterworfen ſeyn, und die vielleicht entſtehende Frage, ob es ächt dargeſtellt und von ſalzſaurem oder vollkommenem Oxyde frey ſey, dürfte ſich wohl theils aus der Vergleichung eines ſolchen der Verunreinigung verdächtigen Spieſsglanzoxyduls mit den oben angeführten Eigenſchaften, und theils auf folgende Weiſe beantworten laſſen: Einen Theil des zu prüfenden fein geriebenen Oxyduls miſche man mit 2 Theilen ſaurem weinſteinſauren Kali und laſſe das Gemiſch, mit der nöthigen Menge Waſſer in Breyform geſetzt, 2 bis 3 Stunden unter beſtändigem Umrühren und Erneuerung des Waſſers bis zum Siedpunkt erhitzen; löſt ſich hierauf alles in 8 bis 10 Mahl ſo viel ſiedendem Waſſer auf, ohne einen Rückſtand von Oxyd zu laſſen, ſo iſt es als rein vom weiſsen vollkommenen Spieſsglanzoxyde anzuſehen. Einen andern Theil des zu prüfenden Spieſsglanzoxyds ſiede man mit eben ſo viel kohlenſtofffaurem Kali in 3 bis 4 Mahl ſo viel Waſſer aufgelöſt, eine Stunde, filtrire das Flüſſige davon ab, neutraliſire es mit rectificirter, von Salzſäure und Schwefelſäure freyer, Salpeterſäure, und ſetze hierauf

einige Tropfen einer Auflöfung von falpeterfaurem Silber hinzu. Sondern fich hierdurch geronnener Milch ähnliche weifse Flocken aus, fo ift Salzfäure im Oxyde zugegen, gegentheils ift es rein davon.

Um ein durch Zerlegung des falpeterfauren Spiefsglanzoxyduls mit Waffer dargeftelltes Spiefsglanzoxydul auf Reinheit von Salpeterfäure zu prüfen, fo befolge man folgendes Verfahren: Man glühe etwas derfelben in einem kleinen langen Gläschen, einen andern Theil erwärme man mit 2 bis 3 Theilen concentrirter Salzfäure; entwickeln fich auf keine Weife Dämpfe der Salpeterfäure als falpetrige Säure, fo ift das Oxyd auch von diefer Beymifchung frey.

§. 142.

Befte Bereitungsart des weifsen kalihaltigen Spiefsglanzoxyds.

Um das weifse kalihaltige Spiefsglanzoxyd (vollkommenes Spiefsglanzoxyd, weifses Spiefsglanzoxyd, fchweifstreibender Spiefsglanz, *Stibium oxydatum album kalifatum*, *Stibium perfecte oxydatum*, *Stibium oxydatum album*, *Antimonium diaphoreticum*) zu bereiten, verfährt man am beften, wie folgt: Man nehme 4 Theile fein gepülverten, ächten, eifenfreyen, fchwarzen, ungarifchen Schwefelfpiefsglanz (Antimonium), welcher die unten gehörigen Orts angeführten Eigenfchaften eines ächten eifenfreyen befitzen mufs, vermifche ihn genau mit 10 Theilen eines reinen falpeterfauren Kali (Salpeter), trage hierauf das Gemifch in kleinen, etwa 1 bis 2 Loth fchweren, Portionen durch Hülfe eines langftieligen eifernen Löffels, nach und nach in einen geräumigen, zwifchen einigen glühenden Kohlen befindlichen, roth glühenden heffifchen Schmelztiegel, wobey jedes Mahl ein lebhaftes Verpuffen Statt finden wird. Während diefes Eintragens mufs man fich in Acht nehmen, dafs kein Kohlenftaub in den Tiegel falle, welches der weifsen Farbe des entftande-

nen

nen Oxyds schaden würde; ferner muss man auch darauf sehen, dass am Löffel, womit die Masse eingetragen wird, nichts von der glühenden Masse hängen bleibe, weil in diesem Falle beym Einbringen des Löffels in die noch einzutragende Masse solche zur grösten Gefahr und Nachtheil für den Arbeiter auf einmahl sich entzünden würde. Damit theils die Masse gleichförmig verpuffe, theils damit sie sich am Boden des Tiegels nicht zu fest ansetze, so muss sie öfters mit einem eisernen Spatel umgerührt werden. Auch muss die lockere pulverige, theils weisslichgelbe, theils bräunlich gefärbte, an den Rand und die Seitenwände des Tiegels während des Verpuffens angeflogene Masse aus unvollkommenem Spiessglanzoxyde (Spiessglanzoxydul), die man sonst Spiessglanzblumen (*flores antimonii*) nannte, öfters während des Verpuffens mit dem eisernen Spatel abgestossen und der verpuffenden Masse beygemengt werden, damit sie sich völlig oxydire, und nicht durch ihre Beymischung als Oxydul dem vollkommenen Spiessglanzoxyde die Eigenschaft, Brechen zu erregen, mittheile. Nach vollendetem Eintragen und Verpuffen des ganzen dazu bestimmten Gemenges lasse man die ganze oxydirte Masse noch eine halbe Stunde stark glühen, dann wird sie in noch weichem Zustande völlig aus dem Tiegel herausgenommen, und auf einem saubern Eisenbleche oder in einem eisernen Kessel, auch in deren Ermangelung auf einem Messingblech oder einer irdenen wohl glasurirten Schale oder Schüssel, zum Erkalten auseinander gebreitet, wobey die vorher gelbe Farbe derselben in eine weisse übergeht. Es versteht sich übrigens von selbst, dass, wenn das zu verpuffende Gemenge zu gross ist, als dass der dazu angewendete Tiegel die verpuffte Masse sämmtlich fassen könnte, oder die gehörige Bearbeitung derselben nicht erlaubte, man die verpuffte und gehörig geglühete Masse zu zwey oder mehrern verschiedenen Mahlen aus dem Tiegel nehmen könne und müsse. Hebt man diese aus voll-

kommenem Spiefsglanzoxyd, Aetzkali und mehreren Salzen beftehende ausgewafchene Maffe im gepülverten Zuftande auf, fo führt fie den Namen unausgewafchener oder unausgefüfster fchweifstreibender Spiefsglanz, oder gefalpeterter fchweifstreibender Spiefsglanzkalk (*Antimonium diaphoreticum non ablutum*, *Stibium diaphoreticum nitratum* f. *non ablutum*). Wird aber gegentheils die nicht mehr glühende, jedoch noch etwas heifse, verpuffte fpiefsglanzoxydhaltige Maffe in die 10 bis 20fache Menge in einem blanken eifernen, oder in deffen Ermangelung, blanken kupfernen Keffel fiedendes Waffer getragen und durch anhaltendes Umrühren die Auflöfung der dabey eingemengten Salze und das Aufweichen der ganzen Maffe befördert; jetzt auch, nachdem man die fämmtliche Flüffigkeit nebft der zu Boden fitzenden Maffe in einen grofsen fteinernen Topf oder Schüffel gegeben hat, durch fo viel allmählig hinzugetröpfelte verdünnte Schwefelfäure, als nöthig ift, eine zugegen feyende Portion freyes Kali zu fättigen, ein Theil in letztere aufgelöftes Spiefsglanzoxyd, das man fonft nach dem Abfcheiden mit Effigfäure Perlmaterie (*materia perlata*) nannte, ausgefchieden, durch ruhiges Stehen und Abgiefsen und wiederholtes Ausfüfsen mit grofsen Mengen frifchen Waffers das Spiefsglanzoxyd von der anhängenden Salzflüffigkeit vollkommen getrennt, hierauf daffelbe durch eine hinreichende Menge Waffer und durch ein feines Sieb von den fchwerern und gröbern Theilen, die jedoch durchs Reiben mit Waffer auch auf gleiche Weife feiner darzuftellen find, abgefondert, und endlich auf ein faubers Filter gefammelt und getrocknet: fo erhält man den fonft ausgewafchenen fchweifstreibenden Spiefsglanz (*Antim. diaphoreticum ablutum* f. *lotum*), auch Spiefsglanzkalk, jedoch beffer, gewafchenes weifses Spiefsglanzoxyd, und wegen feines Kaligehalts kalihaltiges weifses Spiefsglazoxyd genanntes Präparat. Bey

einem genauen Verfahren beträgt es gegen 3 bis 3¼ Theile des angewendeten Schwefelſpieſsglanzes.

Auch durchs Verpuffen des Spieſsglanzmetalls mit ſalpeterſaurem Kali läſst ſich dieſes Präparat darſtellen; wozu man weniger ſalpeterſaures Kali nöthig hat. Man nannte ſonſt das auf dieſe Art erhaltene Präparat Spieſsglanzweiſs (*Ceruſſa antimonii*).

Die Abſüſswaſſer von dem zuerſt angeführten Präparate verdunſtete man ſonſt bis zur Trockne, oder kryſtalliſirte auch wohl die darin befindlichen ſalpeterartigen Salze daraus, und hob beide Salzmaſſen unter dem Namen Spieſsglanzſalpeter (*Nitrum antimoniatum*) zu anderweitigem Gebrauch auf.

§. 143.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des weiſsen kalihaltigen Spieſsglanzoxyds.

Wenn der Schwefelſpieſsglanz mit einer hinreichenden Menge ſalpeterſauren Kali's, wie es nach vorſtehender Vorſchrift zur Bereitung des mehr genannten Spieſsglanzpräparats der Fall iſt, in der Glühhitze in Berührung kommt, ſo erfolgt durch die Anziehung des Sauerſtoffs vom Schwefel und Metall des Schwefelſpieſsglanzes nicht nur eine Zerlegung der Salpeterſäure des gröſsten Theils des ſalpeterſauren Kali's, ſondern beide werden auch durch die Vereinigung mit dem Sauerſtoffe vollkommen oxydirt und in Schwefelſäure und vollkommenes Oxyd verwandelt, und die Baſis der Salpeterſäure, der Stickſtoff, entweicht ſeines Sauerſtoffs, welcher ihn zur Salpeterſäure machte, mehr oder weniger beraubt als Stickſtoffgas, Salpetergas oder ſalpetrige Säure zum Theil in die umgebende Luft. Die gebildete Schwefelſäure hingegen und ein Theil der gebildeten ſalpetrigen Säure verbinden ſich mit dem frey gewordenen Kali zum ſchwefelſauren und ſalpetrigſauren Kali, ja ſogar ein Antheil Salpetergas ſoll mit dem Kali eine

Verbindung eingehen. Das gebildete vollkommmene Spiefsglanzoxyd feines Theils hingegen zieht einen Antheil Kali an, und bildet damit das kalihaltige Spiefsglanzoxyd. Da nun aber mehr Kali des Salpeters frey geworden ift, als durch die entftandene Schwefelfäure, falpetrige Säure und das Salpetergas vollkommen gefättigt und vom vollkommenen Oxyde angezogen werden kann, fo löft diefe freye Portion Kali einen Antheil Spiefsglanzoxyd felbft auf, zu deffen Abfcheidung eben der vorgefchriebene Zufatz von Schwefelfäure nöthig wird. Während deffen diefe Desoxydation der Salpeterfäure, Zerfetzung des Salpeters und Oxydation des Schwefels und Metalls vor fich geht, fo wird zugleich die Salpeterfäure eines andern Antheils falpeterfauren Kali's, theils durch die angewendete, theils durch den bey der Zerfetzung der Salpeterfäure durch den Schwefel und Metall frey werdenden Wärmeftoff, bewirkte Glühhitze unvollkommen zerfetzt, und ein Antheil Sauerftoff abgefchieden, dabey die Salpeterfäure in falpetrige Säure verwandelt, die mit dem Kali, mit welchem vorher die Salpeterfäure verbunden war, verbunden bleibt, und dadurch die Menge des falpetrigfauren Kali's vermehrt. Noch ein anderer, doch der geringfte, Antheil falpeterfauren Kali's entgeht der Zerlegung. Das unausgewafchene Spiefsglanzoxyd enthält daher alle diefe falzigen Stoffe, da hingegen das ausgewafchene von ihnen, bis auf jenen angezogenen geringen Antheil Kali, frey ift.

§. 144.

Befchreibung der Eigenfchaften des weifsen kalihaltigen Spiefsglanzoxyds.

Das wohl ausgewafchene reine weifse kalihaltige Spiefsglanzoxyd befitzt eine fehr blendend weifse Farbe, die nur fehr wenig ins Gelbliche zieht und durchs Glühen etwas fchmutzig wird. Es ift gefchmack- und ge-

ruchlos, läfst sich leicht in Stücken brechen und fein reiben; schmelzt erst beym heftigen Rothglühen oder anfangenden Weifsglühen, weit später und schwerer als das unvollkommene Oxyd, und verflüchtigt sich dabey zu in der Kälte sich in nadelförmigen glänzenden Krystallen absetzenden Dämpfen. In Berührung mit in Wasser aufgelösten Schwefelalkalien oder Schwefelwasserstoffgas wird es nicht braun, sondern mehr oder weniger schmutzig grünlich, oder auch wohl beym anfangenden Berühren gar nicht gefärbt. Mit $\frac{3}{4}$ Theilen Spiefsglanzmetall geschmolzen, geht es in gelblichweifses Spiefsglanzoxyd (Spiefsglanzoxydul) und mit dem achten Theile Schwefel in Spiefsglanz über. Im Wasser ist es unauflöslich. Auch die Säuren lösen es höchst schwer, und unter ihnen die concentrirte Salzsäure noch am leichtesten mit Hülfe der Wärme, ohne Aufbrausen, auf, aus welcher Auflösung es durch Wasser rein von Säure abgeschieden wird; die Salpetersäure hingegen scheint ganz unwirksam darauf zu seyn. Es wirkt nicht Brechen erregend. Nach Prouft enthält es 77 Procent Metall und 23 Sauerstoff, aufser welchen Bestandtheilen es auch noch einen geringen Antheil Kali, welcher verschieden zu seyn und zwischen $\frac{1}{7}$ und $\frac{1}{12}$ zu wechseln scheint, enthält.

§. 145.

Prüfung des weifsen kalihaltigen Spiefsglanzoxyds auf mögliche Verfälschungen oder Verunreinigungen.

Die möglichen Beymischungen fremdartiger Stoffe bey diesem Präparate dürften wohl folgende seyn:

1) Salze, wenn die Ausfüfsung nicht vollkommen Statt gefunden hätte;

2) Brechen erregendes gelblichweifses Spiefsglanzoxyd, wenn die Oxydation des Spiefsglanzmetalls nicht vollständig geschehen wäre;

3) Eisen und Manganoxyd (Braunstein), wenn das zum Oxyd verwendete Schwefelspiefsglanz dergleichen beygemischt oder gemengt enthielte;

4) Kreide, welche dem Oxyde auf einer Fabrik, wenn es von einer solchen gezogen würde, beygemischt worden seyn könnte.

Betreffend die erste Verunreinigung, so würde sich solche, wenn sie bedeutend wäre, schon durch den Geschmack erkennen lassen; bestimmter aber würde das Auskochen mit destillirtem Wasser und Verdunsten des filtrirten Dekokts zur Trockne solche beweisen.

Die zweyte Verunreinigung, die durch unvollkommenes Spiefsglanzoxyd, würde sich folgender Maafsen ausmitteln lassen: Man zerreibe etwas des zu prüfenden Oxyds zu feinem Pulver, und übergiefse es hierauf mit etwas Wasserstoffschwefelammonium (Schwefelammonium) oder schwefelwasserstoffhaltigem Wasser (Hahnemann's Probeflüssigkeit); erfolgt hierdurch ein Verfärben des Oxyds ins Bräunlichrothe oder Rothgelbe, so läfst sich auf die angeführte Verunreinigung mit Recht schliefsen. Noch bestimmter wird der Beweis von der Beymischung des Spiefsglanzoxyds geführt, wenn etwas des feingeriebenen Oxyds mit 3 bis 4 Mahl so viel starkem destillirten Essig einige Minuten oder sicherer ¼ Stunde lang geschüttelt wird, und einige Tropfen, von der genannten schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit zu der abfiltrirten Essigsäure getröpfelt, einen braunrothen Niederschlag von Mineralkermes zu Wege bringen.

Anbelangend die Verunreinigung durch Eisen und Mangan, so wird schon das gelbe schmutzige Ansehn auf die Beymischung des einen oder des andern schliefsen lassen; so wie die gelbe Flüssigkeit, welche sich durch Digestion eines Theils des Oxyds mit 3 bis 4 Theilen reiner concentrirter Salzsäure bildet, und aus welcher

sich durch blausaures Eisenkali ein blauer Niederschlag wird fällen lassen, die Beymischung des Eisenoxyds bestimmter darthun wird, und das Eindicken und viertelstündige glühende Schmelzen eines Theils eines solchen Oxyds mit 2 bis 3 Theilen reiner Aetzkalilauge, in einem reinen hessischen, oder besser silbernen, Schmelztiegel alsdann die Darstellung einer Auflösung aus der geschmolzenen Masse durchs Vermischen mit 2 bis 3 Theilen destillirtem Wasser und Filtriren derselben, werden die Beymischung des Manganoxyds durch jene mehr oder weniger grün gefärbte, aus dieser Farbe an der Luft schnell ins Blaue und Rothe übergehende, und endlich Manganoxyd in braunen Flocken fallen lassende, Auflösung ausser Zweifel setzen.

Verfälschung durch Kreide, welche auf Fabriken, die das weisse kalihaltige Spiessglanzoxyd verfertigen, damit vorgenommen werden soll, würde schon durchs Aufbrausen mit jeder Säure, mit welcher man ein solches Oxyd in Berührung setzte, zu erkennen seyn; noch besser aber durch Digestion eines solchen verdächtigen Oxyds mit 2 Theilen reiner Salpetersäure, und Vermischen der dadurch entstandenen mit 6 bis 8 Theilen destillirten Wassers, verdünnten und filtrirten Auflösung, mit einer Auflösung von kohlenstoffsaurem Kali (*Oleum tartari p. deliquium*) oder Natron, durch einen sich alsdann absondernden weissen Niederschlag von kohlenstoffsaurem Kalk, sich bestimmen lassen.

g) Vom Zinkoxyde.

(Zinkkalk. Zinkblumen. *Zincum oxydatum. Calx Zinci. Flores Zinci.*)

§. 146.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Hellot lehrte zuerst 1735 die bessere Bereitungsart des weissen Zinkoxyds (Zinkblumen) durchs Erhitzen des Zinks im Schmelztiegel. Jedoch scheint es ausser Zweifel zu seyn, dass schon früher andere Chemiker schlechtere Verfahrungsarten kannten, ein Zinkoxyd zu bereiten.

M. s. die chemischen Abhandlungen der Kön. Akademie der W. zu Paris, Jahr 1755, in von Crell's neuem chemischen Archiv., B. IV. 118. 124. 135. 141.

Späterhin, 1776, war v. Crell der erste, welcher das Zinkoxyd auch durchs Ausscheiden aus dem schwefelsauren Zinkoxyde vermittelst Alkalien, in einer Dissertation über die Zinkblumen darzustellen vorschlägt; worauf van Mons die Ausscheidung des Zinkoxyds bestimmter aus dem reinen schwefelsauren Zink durch Aetzkali vorschlug.

M. s. Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie, 1795. S. 195. und v. Mons Arzneybuch, übersetzt von Trommsdorff, S. 57.

Die Herausgeber der *Pharmacopoea borussica* wählten bey der ersten Ausgabe, 1799, anstatt des Aetzkali kohlenstoffsaures Kali zur Darstellung des Zinkoxyds aus dem schwefelsauren Zink, ohne den erhaltenen Niederschlag durchs Glühen von der Kohlenstoffsäure zu befreyen; allein da sie späterhin, theils darauf aufmerksam gemacht, theils selbst darauf aufmerksam wurden, dass der auf jene Weise erhaltene Niederschlag mit dem durchs Glühen bereiteten Zinkoxyde in seiner Natur nicht übereinstimme, weil er sowohl Kohlenstoffsäure enthalte, die jenes nicht enthält, und auch nicht ent-

halten darf, und vielleicht das Zink im kohlenſtoffſauren Zink noch nicht völlig oxydirt enthalten ſey, ſo ſchrieben ſie 1804 bey einer zweyten Auflage der *Pharmacopoea boruſſica*. vor, den erhaltenen Niederſchlag nach gehörigem Ausſüſsen durchs Glühen von der Kohlenſtoffſäure zu befreyen und, wenns möglich, ſtärker zu oxydiren.

Wenn man die Frage aufwirft: welche von beiden Verfahrungsarten, das reine Zink zu gewinnen, iſt die vortheilhafteſte und beſte? ſo läſst ſich dieſe beantworten, wie folgt: Beide Verfahrungsarten ſind in ihrer Art gut, und hat man einen reinen, von Eiſen, Bley und Zinn freyen oſtindiſchen Zink, ſo verdient bey einem richtigen Verfahren die ältere durchs Glühen Vorzüge; hat man es aber mit einem eiſen- und bleyhaltigen Zink zu thun, ſo iſt es allerdings beſſer, ſich der zweyten zu bedienen, und ſich auf die unten beym ſchwefelſauren Zink angeführte Art das unreine Zink, durch Schwefelſäure in reines ſchwefelſaures Zink vorher umzuwandeln. Uebrigens haben die Herausgeber der dritten Ausgabe der preuſsiſchen Pharmacopöe vom Jahre 1813 die Bereitungsart des Zinkoxyds unter Anwendung des ſchwefelſauren Zinkoxyds dahin abgeändert, daſs ſie das letztere Salz theils zur vollkommnen Oxydation des darin befindlichen Eiſenoxyduls, theils zu der des Zinkoxyds vorſchreiben mit dem neunten Theile ſalpeterſauren Kali's bis zum Weiſsglühen zu erhitzen.

Bucholz, der dieſes Verfahren 1815 einer genauen Prüfung unterwarf, erhielt unter andern dabey folgende Reſultate. 1) Die zuletzt angegebene Vorſchrift der preuſsiſchen Pharmacopöe iſt richtig und praktiſch; 2) es leidet keinen Zweifel, daſs das reinſte Zinkoxyd nach einer lebhaften Rothglühhitze eine nach dem Erkalten bleibende gelbliche Farbe annehmen könne; 3) daſs man ſich beym Fällen, beſonders der Metalloxyde durch Alkalien, in Acht zu nehmen habe, keine

überschüssige Menge derselben anzuwenden, weil sich dadurch sehr leicht Tripelverbindungen bilden, die den Arbeiter oft in Verlegenheit setzen können; 4) dass es ein kohlenstofffaures Zinkoxyd mit mehr und mit weniger Kohlenstofffäure gäbe, wovon das erstere durch siedendes Wasser eine theilweise Zerlegung erleidet, und dann in einen weit weniger aufgequollenen Zustand übergeht.

M. s. Bucholz Almanach f. Apotheker und Scheidekünstler für 1816. S. 114.

§. 147.

Beste Verfahrungsart, das Zinkoxyd durchs Glühen darzustellen.

Die beste Verfahrungsart, das weifse Zinkoxyd (Zinkkalk, Zinkblumen, *Zincum oxydatum album*, *Calx Zinci*, *Flores Zinci*) darzustellen, ist folgende: Man lege einen geräumigen, wo möglich runden, walzenförmigen hessischen Schmelztiegel in einen gut ziehenden Windofen etwas schief oder schräg, auf ein unterliegendes Ziegelstück gehörig ein, so, dass dessen Rand auf die vordere Ofenkante reicht, und bequem Kohlen rings um denselben gelegt werden können. Hierauf lege man eine beliebige Menge reines, von Eisen, Zinn und Bley befreyetes Zink, von dessen Reinheit man sich vorher auf die §. 62. angeführte Weise überzeugt haben muss, in den Tiegel, bedecke ihn zur Abhaltung von Kohle, Asche und dergleichen, und zur Beförderung des Schmelzens mit einem gut passenden Ziegelstück, und gebe hierauf behutsames, allmählig bis zum Glühen des Zinks zu verstärkendes Feuer. Hat der Tiegel nach dem Schmelzen des Zinks ohngefähr noch eine Viertelstunde stark roth geglühet, und findet man letztern beym Abnehmen des Deckels mit einer grauen Haut (unvollkommenes oder graues Zinkoxyd) bedeckt, so nehme man einen breiten, saubern, rostfreyen, eisernen Spatel und ziehe vorsichtig die Oxydhaut zurück. Erfolgt in diesem Falle ein

mit aufserordentlich blendender, gelber, grüner und blauer Flamme begleitetes lebhaftes Verbrennen der Oberfläche des Zinks, so hat solcher den schicklichen Grad der Erhitzung angenommen, bey welchem es zu erhalten ist; denn eine stärkere Erhitzung raubt dem entstehenden Zinkoxyde seine Lockerheit und weisse Farbe, und bey einer schwächern Erhitzung wird zu viel graues Oxyd gebildet. Man fahre nun fort, immer nach jedesmahligem Ausbrennen des Zinks das Zinkoxyd auf die Seite zu schieben, um dadurch der Luft wieder Zugang zum glühenden Metalle und grauen Zinkoxyde zu verschaffen, worauf jedes Mahl neues Brennen des Zinks und Bildung von Zinkoxyd erfolgen wird, so lange als noch metallisches Zink gegenwärtig ist. Während dessen dieses Verbrennen des Zinks Statt findet, wird sich nicht nur das entstandene Zinkoxyd im Tiegel anhäufen, sondern ein Theil davon wird auch in einem sehr feinen und lockern Zustande aus dem Tiegel entweichen, und sich zum Theil als eine lockere, leicht flockige, spinnewebenartige, weisse Substanz, die man sonst philosophische Wolle (*Lana philosophica*) nannte, und für die eigentlichen wirksamen Zinkblumen hielt, an nahe kalte Gegenstände anlegen, zum Theil auch in der Luft des Arbeitsortes herum fliegen. Während des Oxydirens des Zinks nehme man das entstandene sich etwas angehäuft habende Zinkoxyd von Zeit zu Zeit, durch einen eisernen Spatel oder saubern eisernen Löffel heraus, und lege es auf ein sauberes Kupferblech oder in eine irdene Schüssel zum Abkühlen; theils deshalb, damit es nicht den Zutritt der Luft zum Zink beym fortgehenden Oxydiren verhindere; theils und auch hauptsächlich deshalb, damit das gebildete Zinkoxyd nicht zu lange der Glühhitze ausgesetzt bleibe, wodurch seine Lockerheit und weisse Farbe verloren geht und das Oxyd zu einer dichtern festern Masse zusammensintert. Hat man auf besagte Weise alles Zink und graues Zinkoxyd in ein weisses lockeres Oxyd ver-

wandelt, ſo reibe man ſolches, zur Abſonderung eines Theils beym Herausnehmen aus dem Tiegel in kleinen Stückchen mit beygemengt werdendem reguliniſchen Zink, mit einer hinreichenden Menge Waſſer in einem Serpentinmörſer oder beſſer in einer glaſurirten Schüſſel zu wiederholten Mahlen ab, gebe die jedes Mahl dadurch entſtehende milchige Flüſſigkeit, nachdem ſie vorher zur Ablagerung der metalliſchen Theile einige Augenblicke geruhet hat, durch ein ſauberes feines Haarſieb in einen ſaubern geräumigen irdenen Topf oder hölzernen Zuber (Gelte), und verfahre mit dem Rückſtande ſo lange, als ſich noch ein weiſses Oxyd auswaſchen läſst. Durch ruhiges Stehen laſſe man das durch Auswaſchen, Schlämmen und Durchlaufen durch ein Haarſieb vom reguliniſchen Zinke und andern Unreinigkeiten gereinigte Oxyd ſich aus der Flüſſigkeit ausſcheiden, ſammle es hierauf nach dem Abgieſsen der überſtehenden Flüſſigkeit auf ein ſauberes Filter, trockne es, und hebe es endlich in einem gut zu verſchlieſsenden Gefäſse gegen den Zutritt der Kohlenſtoffſäure verwahrt, auf. Es wird oft beynahe ein Viertel mehr betragen, als das dazu verwendete Zink.

§. 148.

Beſte Verfahrungsart, um das Zinkoxyd durch Hülfe der Niederſchlagung aus dem ſchwefelſauren Zink zu gewinnen.

Man nehme 9 Theile vollkommen reines ſchwefelſaures Zinkoxyd, wie ſolches darzuſtellen weiter unten gelehrt werden wird, keinesweges aber gemeines im Handel vorkommendes, welches gewöhnlich auch ſchwefelſaures Eiſen und ſchwefelſaures Kupfer enthält, vermiſche es aufs genaueſte mit 1 Theil reinen Salpeter, erhitze das Gemenge in einem ſaubern heſſiſchen Schmelztiegel bis zum Weiſsglühen, löſe es in der 20fachen Menge deſtillirten oder reinen Regenwaſſers auf; gebe hierauf zu der klaren filtrirten Auflöſung allmählig

eine Auflösung von kohlenstofffaurem Natron oder von kieselerdefreyem unvollkommen kohlenstofffauren Kali (gereinigtes Potaschenkali) so lange hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt; sondere nun durch ruhiges Stehen und behutsames Abgiefsen die Salzflüssigkeit vom Niederschlage ab, vollende die Reinigung desselben vom anhängenden Salze durch ein sehr oft mit vielem Wasser wiederholtes Abwaschen, sammle endlich den Niederschlag auf ein sauberes Filter, lasse ihn trocknen, glühe ihn hierauf zur Entfernung der Kohlenstofffäure in einem wohl bedeckten saubern Schmelztiegel eine Viertelstunde lang roth, oder, wenn dies noch nicht genug seyn sollte, so lange, bis etwas des aus der Mitte des Tiegels genommenen Zinkoxyds mit Salzsäure nicht mehr aufbraust, und hebe es endlich, wie vorhin angegeben, vorsichtig auf.

Das sehr sorgfältige Auswaschen des kohlenstofffauren Zinkoxyds ist vorzüglich deswegen nothwendig, weil sonst leicht ein Antheil überflüssig hinzugefügtes kohlenstofffaures Kali oder Natron am Zinkoxyde hängen bleibt und demselben selbst nach dem Glühen die Eigenschaft, mit Säuren aufzubrausen, mittheilen könnte.

Ein stärkeres Glühen, als ein mäfsiges Rothglühen, ist deshalb zu vermeiden, weil bey einem solchen das geglühete Oxyd zu leicht seine Weifse und Lockerheit verlieren und dagegen gelblich oder graulich und zusammengesintert erscheinen könnte. $2\frac{1}{2}$ Theile reines schwefelsaures Zink werden gegen 1 Theil reines Zinkoxyd liefern.

§. 149.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey den zwey vorstehenden Bereitungsarten des Zinkoxyds.

Was den Vorgang bey der ersten Bereitungsart des Zinkoxyds betrifft, so ist solcher folgender: Wenn das geschmolzene Zink bis auf einen gewissen Grad roth

glühet, ſo zieht es auf der Oberfläche den Sauerſtoff eines Antheils der darüber ſtehenden atmoſphäriſchen Luft an, und verbindet ſich damit zum grauen Zinkoxyde, welches über dem andern flieſsenden Zink eine Decke bildet, die das fernere Oxydiren deſſelben hindert, und eine ſtärkere Anhäufung von Wärme in dem geſchmolzenen Zink verurſacht. Wird nun die Hülle von grauem Zinkoxyd weggenommen, ſo tritt das ſtärker erhitzte Zink mit einer neuen Portion atmoſphäriſcher Luft in Berührung, und entzieht nun derſelben ihr Sauerſtoffgas mit einer weit gröſsern Heftigkeit und Kraftäuſserung, als vorhin; dermaſsen, daſs nicht nur das Zink ſogleich in den Zuſtand des weifsen lockern vollkommenen Oxyds übergeht, ſondern auch durch die hierbey Statt findende Einſaugung einer auſserordentlichen Menge von Sauerſtoff eine ſo groſse Menge mit dem Sauerſtoffe vorher verbundener Wärmeſtoff frey wird, daſs dadurch der ſich oxydirende Zink mit einer heftigen blendenden Flamme umgeben wird, und ſich ein Theil Zink bisweilen dabey verflüchtigt, der ſich in der Luft oxydirt und brennt, bey welcher Erhitzung ſich auch das graue Zinkoxyd vollkommen oxydirt. Durch eine ſtärkere Erhitzung, als zum Oxydiren und Brennen des Zinks beym Zutritt der atmoſphäriſchen Luft nöthig iſt, verliert das durch die Vereinigung des Zinks mit dem Sauerſtoffe der atmoſphäriſchen Luft entſtandene ſehr lockere und weiſse Zinkoxyd ſeine Lockerheit und Weiſse, und ſintert zu einem weniger lockern und gelblichen Oxyde zuſammen.

Der Vorgang bey der zweyten Bereitungsart des Zinkoxyds iſt folgender: In der Verbindung mit der Schwefelſäure befindet ſich das Zink ſchon auf einer hohen Stufe der Oxydation, jedoch, wie Einige wollen, noch nicht auf der höchſten. Durch das Glühen mit dem Salpeter wird durch einen Theil Sauerſtoff von deſſen Säure ſo wohl das Zinkoxyd vollkommen oxydirt, als auch das vielleicht noch dabey befindliche Eiſenoxy-

dul bis zur höchſten Stufe der Oxydation erhoben, in welchem Zuſtande es bey der Löſung in reinem Waſſer ausgeſchieden wird, und nun durchs Filter von der Löſung des reinen ſchwefelſauren Zinks getrennt werden kann. Kommt dieſes Salz im aufgelöſten Zuſtande mit kohlenſtofffaurem Kali oder Natron in Berührung; ſo findet eine Austauſchung der Beſtandtheile Statt: das Kali oder Natron des kohlenſtofffauren Natrons oder Kali's tritt an die Schwefelſäure des ſchwefelſauren Zinks, und bildet damit ſchwefelſaures Natron (Glauberſalz) oder ſchwefelſaures Kali (vitrioliſirter Weinſtein), die im zugegen ſeyenden Waſſer aufgelöſt bleiben; die Kohlenſtoffſäure hingegen tritt an das Zinkoxyd und bildet damit in Waſſer unauflösliches kohlenſtofffaures Zinkoxyd. Durch behutſames Glühen entweicht die Kohlenſtoffſäure und das Zinkoxyd bleibt rein zurück. Bey einem zu ſtarken Erhitzen erfolgt die ſchon vorhin angeführte nachtheilige Veränderung des Präparats.

§. 150.

Beſchreibung der Eigenſchaften des reinen Zinkoxyds.

Das reine Zinkoxyd muſs ſich durch folgende Eigenſchaften auszeichnen. Es muſs ſehr weiſs, leicht, locker, völlig geruch- und geſchmacklos ſeyn, ſich ruhig ohne Gasentwickelung und davon abhängendes Aufbrauſen vollkommen in Säuren auflöſen laſſen, und dadurch eine waſſerhelle Auflöſung bilden; in mäſsiger Glühhitze muſs es zwar gelb werden, aber beym Erkalten ſeinen vorigen ungefärbten Zuſtand wieder annehmen. Mit Schwefelſäure neutraliſirt, muſs es eine völlig klare Auflöſung bilden und verdunſtet und kryſtalliſirt reines ſchwefelſaures Zinkoxyd (weiſser Zinkvitriol) liefern. Es enthält nach Prouſt und Bucholz in 100 Theilen zwiſchen 79—80 Theilen Metall und 20—21 Theilen Sauerſtoff.

§. 151.

Prüfung des Zinkoxyds auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen des Zinkoxyds dürften wohl vorzüglich folgende seyn:

1) Die durch Kohlenstoffsäure, entweder dadurch entstanden, dass das nach der zweyten Art bereitete Zinkoxyd nicht vollkommen von seiner Kohlenstoffsäure durchs Glühen befreyt worden ist, oder dadurch, wenn das reine Zinkoxyd nicht behutsam und genau genug gegen den Zutritt der Kohlenstoffsäure in der atmosphärischen Luft verwahrt, solche durch die Länge der Zeit angezogen hat.

2) Die durch reguliniſches Zink, wenn das Oxyd entweder gar nicht, oder doch nicht sorgfältig genug, von dem beygemengten reguliniſchen Zinkmetall durchs Schlämmen gereinigt worden ist.

3) Die durch Bleyoxyd, wenn zur Bereitung des Zinkoxyds bleyhaltiger Zink vom Harze und nicht reiner ostindischer Zink angewendet wurde.

4) Die durch Eisenoxyd, wenn das zur Darstellung des Zinkoxyds angewendete Zink eisenhaltig, oder, war das Zinkoxyd auf dem nassen Wege bereitet, wenn dazu eisenhaltiges schwefelsaures Zink angewendet worden war.

5) Die durch Kupfer, wenn entweder das Zink kupferhaltig, oder auch das Zinkoxyd auf dem nassen Wege aus kupferhaltigem unreinem schwefelsauren Zink ausgeschieden worden war.

6) Die durch kohlenstoffsauren Kalk (Kreide), oder kohlenstoffsaure Bitterende (Magnesia).

Was die erste Verunreinigung betrifft, so wird sich diese gar leicht durch das Aufbrausen beym Berühren mit Säuren zu erkennen geben.

Die

Die zweyte Verunreinigung, die durch reguliniſches Zink, läſst ſich ſchon durchs Schlämmen des Oxyds mit Waſſer, wobey das Zink wegen gröſserer Schwere zurückbleibt, entdecken; vollends auſser Zweifel geſetzt wird ſie aber durch Zuſatz von etwas Salzſäure zu dem beym Schlämmen erhaltenen Rückſtande, oder zu etwas des ungeſchlämmten der Verunreinigung verdächtigen Oxyds; denn in beiden Fällen wird ſich Waſſerſtoffgas (brennbare Luft) entwickeln, und ſich durch ſeinen Geruch zu erkennen geben.

Die dritte Verunreinigung, die durch Bleyoxyd, kann man durch einen Rückſtand von einem weiſsen ſchweren Pulver, welches, nach dem Auflöſen eines Theils Zinkoxyd, in durch 4 Theile Waſſer verdünnter Schwefelſäure zurückbleibt und ſchwefelſaures Bleyoxyd iſt, wenn es durchs Uebergieſsen mit Schwefelammonium oder ſchwefelwaſſerſtoffgashaltigem Waſſer ſchwarzbraun oder ſchwarz wird, leicht erkennen.

Die vierte Verunreinigung, die durch Eiſenoxyd, läſst ſich, auſser der gelblichen Farbe des Oxyds, durch Auflöſung eines Theils Zinkoxyd in Salzſäure, durch die dadurch entſtehende gelbe Farbe der Auflöſung und einen ſich daraus durch blauſaures Eiſenkali (Blutlauge) fällenden blauen Niederſchlag (Berlinerblau) darthun. Auch ergiebt ſich ein Eiſenoxydgehalt im Zinkoxyde dadurch, daſs, wenn man etwas eines ſolchen Zinkoxyds in Schwefelſäure auflöſt, und hierauf ſo viel Aetzammonium zur Auflöſung giebt, bis alles dadurch gefällte Zinkoxyd wieder aufgelöſt iſt, röthliche oder braungefärbte Flocken zurückbleiben.

Die fünfte Verunreinigung, die durch Kupfer, läſst ſich folgender Maaſsen entdecken: Man löſe etwas Zinkoxyd in verdünnter Schwefelſäure ſo auf, daſs die Auflöſung nicht zu viel freye Säure enthält. In die eine Hälfte derſelben tauche man ein polirtes Stück Eiſen; ein binnen einigen Minuten ſich bildender Ueberzug von reguliniſchem Kupfer wird die Verunreinigung durch

Kupfer darthun; ſo wie zu der anderu Hälfte der Auflöſung ſo lange geſetztes Aetzammonium, bis das Zinkoxyd wieder aufgelöſt worden iſt, eine entſtehende blaue Farbe der Auflöſung, die Gegenwart des Kupferoxyds bekräftigen wird.

Die ſechste Art endlich der Verunreinigung des Zinkoxyds, die durch kohlenſtofffauren Kalk und Bittererde, wird ſich aus Folgendem darthun laſſen: Man ſetze eine Portion eines, einer ſolchen Verfälſchung verdächtigen, Oxyds mit ſo viel verdünnter Schwefelſäure, als zu ſeiner Auflöſung hinreichend iſt, in Berührung. Erfolgt Aufbrauſen und bleibt ein Antheil eines weiſsen, in überſchüſſiger Säure ſchwer oder unauflöslichen, lockern, etwas kryſtalliniſchen, Pulvers zurück, welches durch Schwefelammonium oder ſchwefelwaſſerſtoffgashaltiges Waſſer nicht ſchwarz oder braun gefärbt wird: ſo iſt die Gegenwart von kohlenſtofffaurem Kalk bewieſen; denn der weiſse Rückſtand iſt neu gebildeter ſchwefelſaurer Kalk, welcher auch zurückbleibt, wenn das Zinkoxyd ſelbſt damit verfälſcht wäre; in welchem Falle aber kein Aufbrauſen entſtehen würde, wenn nicht etwa auch kohlenſtofffaurer Kalk zugleich gegenwärtig wäre, oder das Zinkoxyd ſelbſt Kohlenſtoffſäure aus der Luft aufgenommen hätte. Die Gegenwart der Bittererde würde ſich erkennen laſſen, wenn bey der Abweſenheit von ſchwefelſaurem Kalk, bey der Auflöſung des Zinkoxyds in Schwefelſäure, durch eine Auflöſung von neutralem ſauerkleeſauren Kali, in der vorher durch Kali neutraliſirten Auflöſung des ſchwefelſauren Zinks ein ſtarker Niederſchlag von ſauerkleeſaurer Bittererde entſtünde, deren Natur man durchs Glühen, und nach der dadurch erfolgenden Zerſtörung der Säure durchs Auflöſen des Rückſtandes in Schwefelſäure, woraus ſchwefelſaure Bittererde (Bitterſalz) entſtehen würde, näher erkennen könnte.

Sechste Abtheilung.

Von den erdigen Stoffen.

(Erden. *Terrae.*) *)

Von der Bittererde.

(Talkerde. Talk. Bitterſalzerde. *Magneſia. Talcum. Terra muriatica. Terra ſalis amari.*)

§. 152.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Zu Anfange des 18ten Jahrhunderts war unter dem Namen *Magneſia alba* von einem Domherrn zu Rom ein Mittel verkauft worden, deſſen Bereitungsart durchs Eindicken der Salpetermutterlauge, Ausglühen und

*) Durch Berzelius, Davy und andere Chemiker wurde die, bis noch vor Kurzem gegoltene Anſicht über die Einfachheit der Erden als ungegründet dargethan, und bis zur höchſten Wahrſcheinlichkeit erwieſen, daſs ſie gleich den übrigen Metalloxyden und Alkalien Zuſammenſetzungen aus einer metalliſchen Grundlage und Sauerſtoff wären. Man könnte es daher auch wohl für ſchicklicher halten, ſie in einerley Abſchnitt mit den übrigen Metalloxyden abzuhandeln; allein andererſeits berechtigen uns doch andere Verhältniſſe, ſie als beſondere Körperklaſſe zu betrachten. Vorzüglich gehört wohl hierher, daſs die Erden mit dem Schwefel entweder gar keine oder nur leicht zu trennende und unvollſtändige Verbindungen eingehen, welche Eigenſchaft doch allen übrigen Metalloxyden zukommt. Auch ſcheint die Verbindung mit Sauerſtoff in mehrfachen Verhältniſſen, die faſt allen Metallen eigen iſt, denen der Erden, ſo weit unſere Kenntniſſe bis jetzt reichen, gänzlich abzugehen. Dann iſt auch noch wohl die völlige Ungefärbtheit und Geſchmackloſigkeit der Erden, da hingegen die eigentlichen Metalloxyde mehr oder weniger einen metalliſchen Geſchmack hervorbringen, und mehr oder weniger gefärbt ſind, hierhin zu zählen.

Auslaugen des trocknen Rückstandes, der damahlige kaiserliche Leibarzt Coferle zuerst in Deutschland bekannt machte, und welche hernach in die meisten Dispensatorien aufgenommen worden ist. Valentin war es, der 1707 dieses Verfahren näher und bestimmter mittheilte.

M. s. dessen *Dissertatio de magnesia alba.* Giessae, 1707.

Slevogt machte 1709 die Entdeckung, dass sich jene sogenannte Magnesia auch durch Potaschenkali aus der Mutterlauge des Salpeters abscheiden lasse.

M. s. dessen *Dissertatio de magnesia alba.* Jenae, 1709.

Friedrich Hoffmann machte 1722 seine Versuche über die weisse Magnesia aus der Mutterlauge des Salpeters bekannt, wodurch indessen dieser Gegenstand weder völlig aufgeklärt, noch eine Methode ausgemittelt wurde, eine reine Magnesia zu bereiten. So wie auch ein Vorschlag desselben, betreffend die Anwendung der Mutterlauge des Kochsalzes, um daraus Magnesia zu erhalten, welcher weit früher auf den rechten Weg in dieser Sache hätte leiten können, bey den Chemikern der damaligen Zeit die verdiente Aufmerksamkeit nicht fand.

M. s. dessen *Observationes physio. chymic. select.* Halae, 1722. pag. 115—122. 194—198.

Es wurde daher immer eine unreine, wenn sie durchs Niederschlagen mit Potaschenkali dargestellt worden war, aus kohlenstofffaurem Kalk und etwas kohlenstofffaurer Bittererde gemengte Magnesia, und wenn sie auf die andere Art durchs Eindicken, Glühen und Auslaugen der Salpetermutterlauge erhalten worden war, ein mehr oder weniger Kohlenstofffäure und halbzerstörte Salpetersäure (salpetrige Säure und Salpetergas) enthaltendes Gemenge aus Kalk und Bittererde erhalten und von den Aerzten unter dem Namen Magnesia des Salpeters oder *Magnesia nitri* ver-

braucht; selbst lange noch nach Black's Entdeckung der eigenthümlichen reinen Magnesia.

Es war im Jahre 1755, als Black nicht nur die reine Magnesia oder Bittererde nach Friedrich Hoffmann's Vorschlage aus der Mutterlauge des Kochsalzes und des Meerwassers, und endlich auch aus dem, aus Schwefelsäure und Bittererde bestehenden Ebshamer Salze (englisches Salz) darzustellen beschrieb; sondern auch durch viele Versuche den Unterschied zwischen dem Kalke und der Bittererde zeigte, und solche im eigentlichen reinen von Kohlenstoffsäure freyen Zustande durchs Glühen darstellte.

M. s. Essays and observations physical and Litterary, Read before a Society at Edinbourgh, B. II. 1756.

Markgraf stellte 1759, Bergmann 1775 und Buttini 1779 ebenfalls Versuche über diesen Gegenstand an. Sie bestätigten nicht nur die Entdeckungen Black's, sondern sie, und unter ihnen vorzüglich Bergmann, erweiterten auch noch unsere Kenntnisse über die Magnesia, welche späterhin auch durch die Arbeiten mehrerer anderer Chemiker allmählig immer mehr zunahmen.

M. s. hierüber Markgraf's chymische Schriften, 1ster Theil, S. 1—11, und 20 und 32, und *Bergmanni Opuscula physica et chemica*, Vol. VI. *Index de magnesia.*

§. 153.

Beste Bereitungsart der reinen Bittererde.

Am besten wird die reine oder gebrannte Bittererde (*Magnesia pura*, s. *calcinata*, s. *usta*) folgender Maasen dargestellt: Einen vorher ½ Stunde wohldurchglühten (abgeäthmeten) saubern hessischen Schmelztiegel fülle man durchs Einstampfen möglichst mit reiner, wohlausgewaschener, von Kalk völlig befreyeter kohlenstofffaurer Bittererde, stelle solchen in einem mässig ziehenden Windofen auf ein Ziegelstück, doch

so, dafs der Luftzug nicht gehindert wird, decke ihn mit einem wohlpafſenden faubern Ziegelſtück zu und gebe nun zur Verhütung des Zerreifsens des Tiegels und des Herausfahrens der Bittererde behutſames, allmählig bis zum ſtarken Rothglühen des Tiegels, Inhalts und Deckels zu verſtärkendes Feuer. Solches unterhalte man nun nach Maafsgabe der zu behandelnden Menge und der Gröfse des Tiegels $\frac{1}{2}$ bis eine Stunde, oder ſo lange, bis etwas der aus der Mitte des Tiegels genommenen geglüheten Erde mit ſtark verdünnten Säuren nicht mehr aufbrauſt; hierauf laſſe man den Tiegel langſam erkalten, ſäubere ihn gehörig von aufsen, nehme die erkaltete Bittererde heraus, gebe ſie in eine oder mehrere wohl zu verſchlieſsende gläſerne Flaſchen, und hebe ſie gegen den Zutritt von Staub und Luft wohl verwahrt auf.

§. 154.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Bereitung der reinen oder gebrannten Bittererde.

Die Verwandtſchaft zwiſchen der Kohlenſtoffſäure und der Bittererde in der kohlenſtoffſauren Bittererde iſt ſo gering, dafs ſie ſchon durch ein mäfsiges Rothglühen, wodurch die Kohlenſtoffſäure in Gasform verſetzt wird, aufgehoben wird und die Erde rein zurück bleibt. Das Glühen der Bittererde in einem abgeäthmeten Schmelztiegel iſt deshalb nöthig, damit ſie keinen thonartigen Geruch annehme, welches der Fall bisweilen iſt, wenn man einen neuen, vorher nicht geglühten heſſiſchen Schmelztiegel dazu anwendet. Das Herausfahren der Bittererde aus dem Tiegel bey einem zu jähen Erhitzen, iſt eine Folge des ſich zu ſchnell in Dampf verwandelnden Waſſers bey der Bittererde, und der plötzlich frey werdenden und wieder Gasform annehmenden Kohlenſtoffſäure.

§. 155.

Beſchreibung der Eigenſchaften einer reinen Bittererde.

Die reine Bittererde iſt gleich den übrigen reinen Erden in Waſſer völlig unauflöslich, geſchmack- und geruchlos, von Farbe weiſs, unſchmelzbar und nicht zu verflüchtigen. Ferner fühlt ſie ſich weich an, erhärtet im Feuer nicht, giebt mit Waſſer keinen zähen zuſammenhängenden Teig, erwärmt ſich auch damit nicht im mindeſten. Sie leuchtet bisweilen im Dunkeln nach heftigem Glühen. Alkalien löſen ſie weder auf naſſem noch trocknem Wege auf. Sie macht ſchmelzbare Miſchungen ſtrengflüſſig. Sie beſitzt zur Kohlenſtoffſäure eine ſo geringe Verwandtſchaft, daſs ſie während einer lange Zeit dauernden Berührung mit der atmoſphäriſchen Luft, dieſer die Kohlenſtoffſäure nicht entzieht. Sie verbindet ſich mit den Säuren ohne das geringſte Aufbrauſen unter Wärme-Entwicklung zu einer Reihe eigenthümlicher Salze, die ſich vorzüglich durch einen bittern Geſchmack auszeichnen, von welcher Eigenſchaft ſie ihren Namen erhalten hat. Die mit der Schwefelſäure entſpringende Verbindung iſt leicht auflöslich. Sie zeigt auch eine groſse Neigung ſich mit den Alkalien und Säuren zu Tripelſalzen zu vereinigen. Die reine Bittererde entbindet nicht nur bey ihren Auflöſungen in ſtarken Säuren viel Wärme; ſondern dieſe Temperaturerhöhung kann bey ſchneller Vermiſchung mit der concentrirten dunkel gefärbten Schwefelſäure ſo weit gehen, daſs nicht nur die ganze Maſſe leicht glühet, ſondern auch Funken ſprühet. Mit dem Schwefel ſoll ſie ſich durchs Glühen auch zu einer ſchwach verbundenen Miſchung vereinigen. Nach Davy und Berzelius iſt die Bittererde in 100 Theilen zuſammengeſetzt aus 61,2 eigenthümlicher metalliſcher Grundlage (*Magnium*) und 38,8 Sauerſtoff.

§. 156.

Prüfung der reinen Bittererde auf mögliche Verunreinigungen.

Mögliche Verunreinigungen der reinen Bittererde dürften wohl nur folgende seyn: 1) die durch Aetzkalk, wenn die zum Glühen angewendete kohlenstofffaure Bittererde kohlenstofffaures Kalk enthielt; 2) die durch etwas Kieselerde, wenn die zur Niederschlagung der kohlenstofffauren Bittererde angewendete alkalische Flüssigkeit Kieselerde enthielt; 3) die durch schwefelsaure und salzsaure Salze, wenn die dazu verwendete kohlenstofffaure Bittererde nicht gehörig ausgewaschen worden ist; 4) die durch Kohlenstofffäure, wenn entweder solche durchs Glühen nicht vollkommen ausgeschieden, oder solche durch die Länge der Zeit wieder angezogen worden ist.

Die erste Verunreinigung, die durch Aetzkalk, wird sich 1) durch den Kalkgeschmack, 2) durch das beym Schütteln mit Wasser entstehende Kalkwasser, und 3) durch einen lockern Rückstand von schwefelsaurem Kalke beym Auflösen in verdünnter Schwefelsäure entdecken lassen. Die zweyte Verunreinigung, die durch Kieselerde, wird sich bey der Auflösung in Salpetersäure durch einen aufgelöst bleibenden, gallertartigen, opalisirenden weisslichen Stoff zeigen. Die dritte Verunreinigung, die durch salzsaure und schwefelsaure Salze, wird der Geschmack, oder der bey einer nochmahligen Auslaugung einer Portion Bittererde mit reinem Wasser, und beym Verdunsten der hellen abfiltrirten Flüssigkeit bleibende Salzrückstand zu erkennen geben. Die vierte Verunreinigung endlich, die durch Kohlenstofffäure, wird sich durch das sich beym Uebergiessen einer Portion davon mit etwas verdünnter Schwefelsäure zeigende Aufbrausen darthun.

Siebente Abtheilung.

Von den alkaliſchen Stoffen.

(Alkalien. Laugenſalze. *Alcalia. Salia alcalina.*) *)

a) Vom Kali

im flüſſigen und feſten Zuſtande.

(Aetzalkali. Aetzkali. Aetzendes Pflanzenlaugenſalz. Aetzkaliflüſſigkeit. Aetzlauge. Aetzkalilauge. Seifenſiederlauge. Alkaliſcher Aetzſtein. *Kali. Kali cauſticum. Alcali vegetabile cauſticum. Liquor Kali cauſtici. Lixivium ſaponariorum. Lapis cauſticus chirurgorum.*)

§. 157.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Die Darſtellung eines reinen Kali im flüſſigen Zuſtande, oder einer Aetzlauge war ſchon den Griechen und Römern bekannt, ohne Zweifel aber nur in einem unvollkommenen Zuſtande, wie aus mehreren Stellen des griechiſchen Schriftſtellers Strabo und des römiſchen Schriftſtellers Plinius hervorzugehen ſcheint. Der Letztere führt in ſeiner *Hiſtoria naturalis* XVIII. c. 51.

*) Obwohl durch die Bemerkungen eines Davy, Gay-Luſſac, Thenard, Berzelius, Seebeck, Bucholz u. m. a. Chemiker, die wahre Natur der alkaliſchen Stoffe ſchon ſeit mehreren Jahren enthüllt und dadurch gezeigt worden iſt, daſs ſie Verbindungen eigener metalliſcher Grundlagen mit Sauerſtoff ſind, und man dadurch leicht bewogen werden könnte, ſie in dem Abſchnitte der Metalloxyde abzuhandeln; ſo ſind doch ihre Eigenſchaften zum Theil ſo ausgezeichnet und eigenthümlich, daſs man nicht umhin kann, ſie auch noch beſonders für ſich abzuhandeln.

auch noch an, dafs die Deutſchen und Gallier Seife aus Talg und Aſche bereitet haben; folglich auch die hierbey nöthige alkaliſche Lauge zu bereiten gewuſst haben müſſen.

Beſtimmter und etwas genauer kannte ſpäterhin Paulus Aegineta und Geber der Araber, welcher letzterer im achten Jahrhundert lebte, das Verfahren, eine Aetzlauge zu bereiten, und erſterer belegte ſie mit dem Namen *Lixivium protostactum.*

M. ſ. hierüber Hebenſtreit's Anmerkungen zu Bergmann, *de primordiis chemiae* in d. *Opuſcul.* IV. p. 79, und d. *Liber inveſtigationis*, und d. *de inventione veritatis*, C. VI. p. 172.

Lange Zeit bedienten ſich die Chemiker, um die Aetzlauge zu bereiten, des Verfahrens, nach welchem gleiche Theile gebranntes Kalk und Potaſchenkali mit einander geſchmolzen, die geſchmolzene Maſſe hierauf mit Waſſer ausgelaugt und die filtrirte Lauge eingedickt wurde; oder des Verfahrens, deſſen ſich die Seifenſieder zur Bereitung ihrer Lauge bedienen, durch Anfertigung eines, Aeſcher genannten, Gemenges aus guter Holzaſche und Kalk, Auslaugen deſſelben und Eindicken der erhaltenen klaren Lauge.

M. ſ. hierüber die *Pharmacop. edinburg.* edit. III. 1755. p. 164; ferner d. *Dispenſatorium boruſſo - brandenburgicum* 1781. Sect. II. p. 49, und d. *Dispenſatorium brunsv.* 1777. p. 202.

Erſt nachdem durch Black zu Edinburgh in Schottland 1756 (m. ſ. *Eſſays and obſervations Phyſical and Litterary, Read before a Society at Edinbourgh*, B. II.) und durch Meyer in Osnabrück 1764 (m. ſ. deſſen chemiſche Verſuche zur näheren Kenntniſs des ungelöſchten Kalks, Hannover) vermittelſt genauer Verſuche ausgemittelt worden war, auf was für eine Art das gebrannte Kalk dem, damit in Berührung geſetzten Potaſchenkali die Aetzbarkeit verſchaffe, und wie lange vom Kalke dem Kali zur Erlangung völliger Aetzbarkeit

zugesetzt werden müsse; so wurde von den mehresten Dispensatorien und chemischen Handbüchern, nur mit geringen unwesentlichen Abweichungen, beynahe ein und dasselbe Verfahren Aetzkalilauge zu machen vorgeschrieben; zu welchem Ende entweder der kalten oder warmen Auflösung des Potaschenkali in genugsamem Wasser die nöthige Menge frisch gebrannten Kalks oder umgekehrt der gehörigen Portion mit Wasser vorher gelöschten breyförmigen Kalks das gepülverte oder in Wasser aufgelöste Kali zugesetzt, und das Gemenge entweder nach 24stündigem Stehen kalt, oder nach einem, eine halbe bis ganze Stunde daurenden Sieden warm zur Absonderung der Lauge auf einen leinenen Spitzbeutel gegeben werden sollte. Lange bemühete man sich vergebens, das richtige Verhältnifs auszumitteln, in welchem das Kalk dem Potaschenkali zur Verwandlung in Aetzkali zugesetzt werden müsste, bis man endlich einsah, dafs dieses so verschieden seyn müsse, als das Potaschenkali und das Kalk in ihrer Güte verschieden seyn können, und schrieb in der Folge vor, der Alkaliauflösung so viel Kalk zuzusetzen, bis die Lauge gehörig ätzend nach der davon gegebenen Probe sey.

Dossie gab 1758 eine bestimmtere Vorschrift, die Aetzlauge zu bereiten, und schrieb dazu vor, 10 Theile Potasche mit kaltem Wasser auszuziehn, den abfiltrirten Auszug zum Sieden zu bringen, und hierauf während des Siedens von 15 Theilen durch Wasser in Breyform versetzten gebrannten Kalk so lange allmählig zuzusetzen, bis etwas der abfiltrirten Lauge die vorgeschriebene Probe halte.

M. s. d. *Elaboratory laid open.* London, 8., und Uebersetzung davon, mit dem Titel: das geöffnete Laboratorium von H. Königshofer, 1760, mit Zusätzen von J. Ch. Wiegleb, 1783.

Das vorstehende Verfahren wurde späterhin von Hagen, Westrumb, Wiegleb, Schlegel und mehreren andern Chemikern in ihren Lehrbüchern auf-

genommen; jedoch mit der Abänderung, dafs sie dazu vorschrieben, das gereinigte Potaschenkali selbst in Wasser aufzulösen, und zu dieser siedenden Auflösung den Kalkbrey allmählig, wie oben angeführt, zuzusetzen.

M. s. Hagen's Grundsätze der Chemie, S. 82; ferner Westrumb's Handbuch der Apothekerkunst, 1. B. 3te und 4te Abtheilung, und Wiegleb's und Schlegel's deutsches Apothekerbuch, II. 460.

Da der sich auf die beschriebene Weise bey der Bereitung der Aetzlauge bildende Kalkbrey die entstandene Aetzlauge zum gröfsten Theil einschluckt, dadurch die Abscheidung derselben durch einen Spitzbeutel oder auf andere Art sehr schwierig macht, so dafs das wiederholte Auslaugen mit sehr grofsen Mengen Wasser zur gehörigen Abscheidung derselben vom entstandenen Breye nöthig wird, und die dadurch erhaltenen alkalischen Flüssigkeiten viel Feuermaterial und Zeit zum Verdunsten erfordern, wobey ein Theil Aetzkali leicht wieder Kohlenstoffsäure anzieht, und ein anderer Theil davon verloren geht; so war es sehr erwünscht, dafs Trommsdorff 1798, wahrscheinlich durch eine frühere Beobachtung Meyer's aufmerksam gemacht, eine Methode mittheilte, bey deren Befolgung jene Unbequemlichkeiten und Nachtheile zu vermeiden seyn sollten. Sie bestand darin, der kochenden Potaschenlauge das Kalk nicht zu Brey gelöscht, sondern gepülvert zuzusetzen; in welchem Falle der Kalk nicht aufquellen sollte.

M. s. Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 5. B. 2. St. S. 279.

Allein dieses Verfahren Trommsdorff's scheint in der Folge nicht vorzüglicher als das ältere von andern Chemikern befunden worden zu seyn. Wenigstens konnte Bucholz keinen Unterschied im Erfolge bey diesem und dem sonstigen Verfahren bemerken; vielmehr sah er immer die Kalkmasse so stark wie mit blo-

ſem Waſſer aufquellen. Auch Göttling legte keinen vorzüglichen Werth auf dieſe Angabe, in Vergleich mit der älteren; jedoch wurde es von den Herausgebern der *Pharmacopoea boruſſica* mit angeführt.

M. ſ. Göttling's praktiſche Vortheile und Verbeſſerungen chemiſch-pharmaceutiſcher Operationen, 2te Sammlung, S. 154.

Bey Gelegenheit der Mittheilung jener genannten Methode giebt Trommsdorff am angeführten Orte, wie auch ſchon früher Hermbſtädt, zu bemerken, daſs, wenn man eine ganz reine Aetzlauge darzuſtellen wünſche, man ſich anſtatt des gemeinen Kalks, der immer Alaunerde und Kieſelerde enthalte, die die Aetzlauge verunreinigen, zu Kalk gebrannten Marmor, Kalkſpath oder Auſterſchalen bedienen müſſe; wenigſtens wenn man die Aetzlauge zum chemiſchen Behufe beſtimmt habe. Von einigen andern Chemikern iſt dieſe zur Darſtellung einer chemiſch reinen Aetzlauge bedingte Vorſchrift hernach aufgenommen und ſelbſt unbedingt zur Darſtellung einer reinen Aetzlauge pharmaceutiſchen Behufs in ihren Werken vorgeſchrieben worden.

M. ſ. Fiſcher's Handbuch der pharmaceutiſchen Praxis, S. 563; ferner Scherf's *Dispenſatorium lippiacum*, II. S. 125, und van Mons Arzneybuch, S. 73.

Späterhin haben aber wieder andere Chemiker, z. B. Göttling und Dörfurth, ſich, gleich Trommsdorff am oben angeführten Orte, geäuſsert, daſs es mikrologiſch ſey, zur Bereitung einer Aetzlauge zum pharmaceutiſchen Gebrauche ſich des theuren gebrannten Marmors, Kalkſpaths oder der Auſterſchalen zu bedienen; indem guter, gebrannter, nur nicht zu viel Alaunerde haltiger, gemeiner Kalk dazu hinreichend ſey.

M. ſ. Göttling's praktiſche Vortheile und Verbeſſerungen u. ſ. w., 2te Sammlung, S. 154, und Dörfurth's neues deutſches Apothekerbuch u. ſ. f., 1ster Theil 2te Abtheilung, S. 1249, Zeile 2 u. f.

Hiermit ſtimmt auch eine neuere Erfahrung von Bucholz überein, zu Folge welcher 2 Unzen einer aus gewöhnlicher Potaſche und gemeinem eiſenthonhaltigen Kalke bereitete, die Hälfte Aetzkali enthaltende Lauge nur 1 Gran Kieſelerde und ½ Gran alaunerdehaltiges Eiſenoxyd bey einer chemiſchen Analyſe lieferten. Gewiſs iſt dieſe mit Aetzkalk im Ueberſchuſs dargeſtellte Lauge zu pharmaceutiſchen Arbeiten ſehr gut anzuwenden.

M. ſ. d. Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker, 1812, S. 156 u. f.

Noch mehr ſprachen für die Anwendbarkeit des gewöhnlichen Kalks und der Potaſche zur Gewinnung einer reinen Aetzkalilauge, die von Döbereiner, 1814, angeſtellten Verſuche über das Verhalten des Kalks zu einer kieſel- und alaunerdehaltigen Aetzlauge, aus welchen hervorging, 1) daſs das Kalk eine gröſsere Verwandtſchaft zur Kieſel- und Alaunerde beſitze als die Aetzkalilauge; 2) daſs das Kalk nicht nur im aufgelöſten, ſondern auch in bloſs fein zertheiltem Zuſtande, Kieſel- und Alaunerde anziehe; 3) daſs die Trennung beider genannten Erden von der Aetzkalilauge vollkommen Statt finde, wenn das Kalk in beträchtlicher Menge zugegen ſey.

M. ſ. Schweigger's Journal, 10. Band, S. 113—123.

Das beſte Verfahren, eine gute Aetzlauge zum pharmaceutiſchen Gebrauche darzuſtellen, ſcheint ſonach noch immer das von Doſſie abſtammende mehr oder weniger modificirte zu ſeyn.

Zur Darſtellung einer chemiſch reinen Aetzlauge hat übrigens Klaproth die erſte genaue Vorſchrift gegeben.

M. ſ. die Beyträge zur chemiſchen Kenntniſs der Mineralkörper, 1ſter B. 1795. Vorbericht X u. f. f.

Was die Darſtellung eines reinen Kali im trockenen Zuſtande, das Aetzſalz, anbetrifft, ſo ſcheint ſie

ſchon von Albertus magnus, oder von Bollſtädt im Anfange des 13ten Jahrhunderts gekannt worden zu ſeyn.

M. ſ. d. W. *de Alchimia*, S. 6.

Erſt ſpäterhin lehrte ein gewiſſer Sutorius (Schuſter oder Schuhmacher) genauer, dieſes Mittel darzuſtellen, von welchem es den Namen *Cauterium potentiale Sutorii* erhielt.

Jedoch erſt nachdem Black und Meyer eine beſſere Methode, die Aetzkalilauge zu bereiten, entdeckt, und beſonders nachdem Berthollet 1786, und Lowitz 1796 die Entdeckung gemacht hatten, das Aetzkali im reinen und kryſtalliſirten Zuſtande darzuſtellen, und nachdem mehrere andere über dieſe Arbeit Licht verbreitende Erfahrungen, vorzüglich über die wichtigſten Eigenſchaften des reinen Kali, gemacht worden waren, konnte die Darſtellung des reinen Aetzkali im trockenen Zuſtande erſt allmählig die höchſte Stufe der Vollkommenheit erreichen, auf welcher ſie ſich jetzt befindet.

§. 158.

Beſte Bereitungsart der Aetzkaliflüſſigkeit und des geſchmolzenen trockenen Aetzkali.

Die beſte Art, ſich zum pharmaceutiſchen Behufe eine reine Kalilauge (Aetzkaliflüſſigkeit, Aetzkalilauge, *Liquor Kalii cauſtici*, *Lixivium Kalii cauſtici*) zu verſchaffen, dürfte wohl nach den bisherigen Erfahrungen folgende ſeyn:

Man löſe in einem reinen blanken eiſernen Keſſel oder Topfe 2 Theile (2 Pfund) gutes unvollkommen kohlenſtofffaures Kali (gereinigtes Potaſchenkali, *Sal tartari*) in 10 bis 15 Theilen (10 bis 15 Pfund) reinem Brunnenwaſſer oder beſſer Regenwaſſer ſiedend auf, gebe hierauf zu der heiſsen Auflöſung allmählig in mäſsigen Portionen unter fortwährendem Um-

rühren der Maſſe mit einem eiſernen Spatel 3 Theile (3 Pfund) gutes, nicht zu viel Alaunerde haltiges wohl gebranntes Kalk, das man vorher durchs Befeuchten mit etwas Waſſer vollkommen in zerfallenen pulverigen Zuſtand verſetzt hat, laſſe das Gemenge nach vollendetem Eintragen des Kalks noch eine halbe Stunde ſieden, und verdünne es vorher, wenn es zu dickflüſſig ſeyn ſollte, mit noch ſo viel Waſſer als hinreichend, um ihm die Beſchaffenheit eines ſehr dünnen Breyes zu geben. Wenn es die beſtimmte Zeit gekocht hat, ſo vermiſche man einige Drachmen der abfiltrirten völlig klaren Flüſſigkeit mit mäſsig concentrirter Salzſäure oder verdünnter Schwefelſäure bis zum Ueberſchuſs; erfolgt dadurch kein bemerkbares Aufbrauſen durch ſich entwickelnde Kohlenſtofffäure mehr, ſo iſt die Verwandlung des aufgelöſten kohlenſtofffauren Kali's in reines, von Kohlenſtofffäure freyes Kali vollendet; gegentheils aber muſs noch unter fortwährendem Erhitzen allmählig ſo lange gebranntes Kalk hinzu gegeben werden, bis etwas der davon abermahls abfiltrirten völlig klaren Flüſſigkeit mit einer der angeführten Säuren auf gleiche Weiſe behandelt keine Gasblaſen mehr entwickelt. Etwas in Ueberſchuſs zugeſetztes Kalk iſt der Lauge nicht nachtheilig, weil es ſich während des Verdunſtens wieder abſondert. Iſt die Abſonderung der Kohlenſtofffäure vollendet und auf die angeführte Art dargethan worden, ſo gebe man zur Abſonderung des Flüſſigen vom Kalke den dünnen Kalkbrey auf einen reinen, vorher mit reinem Waſſer getränkten Spitzbeutel von dichter weiſser Leinwand, ſchütte die anfangs trübe durchlaufende Flüſſigkeit ſo lange wieder zurück, bis ſie klar durchläuft, und befördere alsdann das Ablaufen der Flüſſigkeit durch von Zeit zu Zeit bewirktes gelindes Rütteln des Spitzbeutels und ſonſtige bey der Arbeit in die Augen fallende Handgriffe. Erfolgt kein Abtröpfeln mehr, oder iſt ſolches doch nur noch ſo ſehr unbedeutend, und hat die Kalkmaſſe eine ſehr ſteife Conſiſtenz angenommen, ſo gebe

man

man sie in den vorigen Topf oder Kessel zurück, und setze nun allmählig wieder so viel Wasser unter beständigem Umrühren hinzu, bis das Gemenge die vorige dünne Beschaffenheit hat, und bringe es nach viertelstündigem Sieden wieder auf den vorigen Spitzbeutel zur abermahligen auf die angezeigte Weise zu veranstaltenden Absonderung der alkalischen Flüssigkeit. Ist dies abermahls geschehen, so kann man, doch an Orten, wo das Feuermaterial theuer ist, mit wenigem Vortheil, die Auswaschung des Rückstandes noch einmahl auf gleiche Weise vornehmen. Die sämmtlichen erhaltenen Flüssigkeiten müssen, so bald sie durchgelaufen, durch sorgfältiges Aufbewahren in reinen gläsernen oder steinernen Flaschen dem Zutritt der in der Luft befindlichen Kohlenstoffsäure entzogen, und das Filtriren selbst, um auch dabey schon den Zweck der wo möglichen Entfernung der Kohlenstoffsäure zu erreichen, an einem von letzterer freyen Orte, und nicht im Laboratorium, vorgenommen werden. Ist die Absonderung des Aetzkali auf die angezeigte Art vollendet, und durch ruhiges Stehen die Absonderung von etwas mit durch den Spitzbeutel gelaufenen Kalk bewirkt worden; so giesse man behutsam die klare alkalische Flüssigkeit vom Bodensatze ab, und in den vorigen, vorher gehörig gereinigten oder in einen kleineren eisernen oder silbernen Kessel, und rauche sie zur Beschleunigung der Arbeit durch lebhaftes Sieden bis zu dem Punkte ab, bey welchem eine in die heisse Flüssigkeit getauchte rauhe Feder sogleich zerfressen wird, oder bey welchem die Lauge so dicht ist, dass ein Ey darauf schwimmt, oder verlangte man sie von einem bestimmten Gehalte, bis 4 Unzen davon ein Gefäss, welches 3 Unzen destillirtes Wasser fassen kann, vollfüllen oder bis zu 1,333 Eigenschwere, zu besondern Absichten auch noch stärker ab, gebe hierauf die sich noch immer trübende alkalische Flüssigkeit in eine hohe walzenförmige wohl zu verschliessende Glasflasche, lasse sie so lange darin stehen, bis sich die sie vorher trübende

ſich ausgeſchieden habende Materie gehörig abgeſondert hat, und fülle nun endlich mit der klaren vom Bodenſatze abzugieſsenden Aetzkaliflüſſigkeit mehrere kleinere gläſerne, mit eingeſchliffenen Glasſtöpſeln verſehene Glasflaſchen völlig an, und verwahre ſolche aufs beſte zur Abhaltung der Kohlenſtoffſäure durchs Ueberziehn der verſtöpſelten Mündung mit geſchmolzenem Wachſe oder ſogenanntem Baumwachſe u. ſ. f.

Noch zu bemerken iſt es übrigens, daſs ſich auch, und zwar ſehr vortheilhaft, eine gute Aetzkaliflüſſigkeit auf die angezeigte Weiſe unter Anwendung von bloſser Potaſche darſtellen läſst; nur bedarf man dazu wegen der derſelben noch beygemiſchten Salze und Erden weit weniger Kalk, ohngefähr auf 1 Theil von jener, $\frac{3}{4}$ Theile von dieſem, und die dadurch erhaltene Aetzlauge muſs ſo lange und ſo oft verdunſtet werden, bis ſich kein Antheil der beygemengten, vorher in der Potaſche aufgelöſt geweſenen, Salze mehr ausſcheidet. Zur Winterszeit läſst ſich dieſe Abſcheidung bey ſtarker Kälte oft ſehr bequem veranſtalten.

Daſs eine auf dieſe Weiſe dargeſtellte Aetzkaliflüſſigkeit ſehr rein ſeyn könne, iſt oben §. 157. als eine Erfahrung von Bucholz angeführt worden; nur muſs dabey auch etwas Kalk in Ueberſchuſs zugeſetzt werden. Auf dieſelbe angeführte Weiſe läſst ſich aus dem zu Kalk gebrannten carrariſchen Marmor, oder reinem Kalkſpath und aus dem durchs Verbrennen des gereinigten Weinſteins (ſaures weinſteinſaures Kali) und Auslaugen der Kohle mit deſtillirtem Waſſer erhaltenen reinen Weinſteinkali eine chemiſch reine Aetzkaliflüſſigkeit darſtellen, nur daſs man hierbey wo möglich noch genauer und reinlicher verfahren muſs.

Das geſchmolzene trockne Aetzkali (Kaliätzſtein, alkaliſcher Höllenſtein, Aetzſtein der Chirurgen, *Kali fuſum*, *Lapis cauſticus kalinus*, *Lapis infernalis alcalinus*, *Lapis cauſticus chirurgorum*) wird

am beſten folgender Maaſsen gewonnen: Man nehme eine beliebige Menge reine Aetzkaliflüſſigkeit, dicke ſie in einem geräumigen, fein ſilbernen, oder, in deſſen Ermangelung, in einem blanken eiſernen Schmelztiegel, Schaffen oder Pfännchen, allmählig bey mäſsiger, immer etwas mehr zu verſtärkender, durch Kohlen bewirkter Hitze ein, bis ſie anfängt dicklich zu flieſsen und zu ſchäumen; hierauf verſtärke man allmählig das Feuer noch mehr bis zum Rothglühen des Tiegels oder Schaffens und des Aetzkali, und erhalte das Ganze bey dieſer Temperatur ſo lange, bis letzteres gleich Wachs ruhig im rothglühenden Zuſtande flieſst. Jetzt gieſse man die glühend flieſsende Maſſe behutſam in eine etwas erwärmte und mit Oel ſchwach ausgeſtrichene Höllenſteinform (Form zum geſchmolzenen ſalpeterſauren Silberoxyde) aus, und wiederhole dieſes Ausgieſsen nach jedesmahligem Erkalten und Fortnehmen der vorher ausgegoſſenen Maſſe aus der Form ſo oft, bis die ganze Maſſe in dünne Stängelchen verwandelt worden iſt. Hat man die alkaliſche Maſſe in einem eiſernen Geſchirr geſchmolzen, ſo iſt es um ſo mehr nöthig, ſolche behutſam auszugieſsen, damit ſie nicht mit dem beym Schmelzen ſich gebildet habenden Eiſenoxyde, das ſich in der flieſsenden Maſſe zu Boden ſenkt, bey unbehutſamem, mit Schütteln begleitetem, Ausgieſsen verunreinigt werde. Das ausgegoſſene, in Stängelchen formirte, Aetzkali muſs ſchnell, noch heiſs, in ein trocknes, etwas erwärmtes, kleines gläſernes, mit gut paſſendem Glasſtöpſel verſehenes, Fläſchchen aufs beſte gegen den Zutritt der Luft und Feuchtigkeit aufbewahrt werden.

§. 159.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung der Aetzkaliflüſſigkeit und des geſchmolzenen Aetzkali.

Der Vorgang bey der Bildung der Aetzkaliflüſſigkeit und des geſchmolzenen Aetzkali iſt folgender: Wenn das in Waſſer aufgelöſte kohlenſtoffſäurehaltige Kali mit dem, ſeines Waſſers und ſeiner Kohlenſtoffſäure, welche es im Zuſtande der Natur enthielt, durch hinreichendes Glühen beraubten Kalke, der gemeinhin gebranntes Kalk genannt wird, in hinreichender Menge und auf die angezeigte Weiſe in Berührung geſetzt wird; ſo entzieht das Kalk dem Kali ſeine Kohlenſtoffſäure wegen gröſserer Verwandtſchaft, und führt es dadurch in den Zuſtand des reinen Kali, als welches es ätzende Eigenſchaften hat; das Kalk aber geht durch die Aufnahme der Kohlenſtoffſäure in den Zuſtand des kohlenſtoffſauren Kalks über, der in Waſſer unauflöslich iſt, folglich auch in der Flüſſigkeit zu Boden ſinkt; dagegen das Aetzkali wegen ſeiner groſsen Auflöslichkeit in dem Waſſer aufgelöſt bleibt, und daher durch wiederholtes Auswaſchen mit Waſſer auf die angezeigte Art von jenem getrennt werden kann. Nur dann, wenn etwas gebranntes Kalk in Ueberſchuſs zugegen iſt, ſo nimmt die Aetzkaliflüſſigkeit auch davon etwas auf, welcher Antheil Kalk aber ſehr gering iſt, und ſich auch beym Verdunſten der Lauge, theils wegen ſeiner Schwerauflöslichkeit an ſich, theils wegen der durch die Anziehung von Kohlenſtoffſäure aus der Luft erlangten Unauflöslichkeit, wieder ausſondert.

Beym Verdunſten der verdünnten Aetzkaliflüſſigkeiten ziehen dieſe wieder einen Antheil Kohlenſtoffſäure, wegen der ſtarken Verwandtſchaft des darin befindlichen reinen Kali's gegen letztere, aus der ſie umgebenden Luft an. Jener eingeſogen werdende Antheil ſteigt um ſo mehr, je mehr 1) die umgebende Luft Kohlenſtoffſäure enthält, 2) je länger die Lauge damit

in Berührung bleibt, und 3) je gröſser die Oberfläche der verdunſtenden Flüſſigkeit iſt; daher das Verdunſten der Aetzkaliflüſſigkeit 1) möglichſt lebhaft, 2) an einem möglichſt von Kohlenſtoffſäure freyen Orte, und 3) in nicht zu weiten Gefäſsen vorgenommen werden muſs. Daſs die letzten Antheile der in der Aetzkaliflüſſigkeit befindlichen Kohlenſtoffſäure nur durch einen verhältniſsmäſsig groſsen Zuſatz von gebranntem Kalke und vielleicht im ſtrengſten Sinne nie vollkommen geſchieden werden können, hängt wahrſcheinlich von dem Umſtande ab, auf welchen Berthollet aufmerkſam machte, daſs das ſeiner Kohlenſtoffſäure durch das Kalk gröſstentheils beraubte Kali auf den kleinen Antheil noch damit vereinigter Kohlenſtoffſäure mit ſteigender um ſo gröſserer Kraft ſeine Anziehung äuſsert, ſo daſs nun immer mehr Kalk zur Schwächung dieſer Verwandtſchaft erforderlich wird; und daſs ſelbſt gröſsere Mengen von reinem Kali dem damit gekochten kohlenſtoffſauren Kalke einen, wenn ſchon wegen der weit geringern Verwandtſchaft zum Kali verhältniſsmäſsig ſehr geringen, Antheil von Kohlenſtoffſäure entziehen können. Bey Anwendung der gewöhnlichen Potaſche zur Aetzkaliflüſſigkeit wird die Abſcheidung wenigſtens des gröſsten Theils der dabey befindlichen mit in die Flüſſigkeit aufgenommen werdenden Salze, als des ſalzſauren und ſchwefelſauren Kali's, dadurch möglich, daſs das reine Kali auflöslicher iſt, als beide Salze, und folglich dieſe ſich ſchon beym Verdunſten der Aetzkaliflüſſigkeit gröſstentheils niederſchlagen, wenn das Kali noch aufgelöſt bleibt. Daſs die mit etwas alaunerdehaltigem und oft auch kieſelerdehaltigem Kalke bereitete Aetzkaliflüſſigkeit, beſonders beym Zuſatz von Kalk in Ueberſchuſs, bis auf einen geringen Antheil davon gereinigt dargeſtellt werden kann, iſt ſehr wahrſcheinlich der ſich bey dem Uebermaaſs vom Kalke zeigenden eigenen Verwandtſchaft jener Erden zum Kalke zuzuſchreiben, die ſich wahrſcheinlich nur

dann vorzüglich äufsern kann, wenn das Kali, wie bey der Bereitung der Aetzkaliflüfsigkeit, fehr durch Waffer verdünnt ift, da gegentheils, wenn das Aetzkali im concentrirten Zuftande mit den Verbindungen von Kalk, Alaunerde und Kiefelerde in Berührung gefetzt wird, folche getrennt werden, wie diefes die Auffchliefsung durch Kali bey der Analyfe vieler, aus Alaunerde, Kiefelerde und Kalk zufammengefetzter Mineralien beweifet.

Die angeführte Prüfungsart der Aetzkaliflüfsigkeit durch Säuren auf völlige Entfernung der Kohlenftoffäure, und dem davon abhängenden vollkommen ätzenden Zuftande, hängt von der Eigenfchaft gedachter Säuren ab, fich mit dem Kali zu verbinden, und die vorhin damit verbundene Kohlenftofffäure auszufcheiden, die bey ihrem fchnellen gasförmigen Entweichen in der Flüfsigkeit ein Aufwallen und Geräufch bewirkt, welches bey ihrer völligen Abwefenheit nicht Statt hat, und dadurch die vollendete Herbeyführung des ätzenden reinen Zuftandes des in der Flüfsigkeit befindlichen Kali anzeigt; in welchem Falle eine blofse Erhitzung beym Vermifchen der Lauge mit der Säure entfteht. Damit die Prüfung richtig gefchehe, hat man jedoch darauf zu fehen, dafs von der Säure in Ueberfchufs zugefetzt werde, weil gegentheils leicht ein beym Kali noch zugegen feyender kleiner Antheil von Kohlenftofffäure dadurch fich der Beobachtung entziehen könnte, dafs er an das noch mit der zugefetzten Säure unvereinigte Kali trete, welches der Fall bey Ueberfchufs von zugefetzter Säure nicht feyn kann. Was die Anwendung eines Spitzbeutels aus Leinwand zur Abfonderung der Aetzkaliflüfsigkeit vom Kalkbreye betrifft, fo mufs folcher deshalb von Leinwand feyn, weil ein folcher von Subftanzen thierifcher Abkunft, dergleichen Wolle und Seide find, gemacht, von der Kaliflüfsigkeit würde zerfreffen und aufgelöft werden. Aus gleicher Urfache müffen auch Gefäfse von irdenem Zeuge, Zinn und Kupfer bey

der Bereitung der Aetzkalilauge vermieden und nur eiserne oder silberne dazu angewendet werden, weil sich das flüssige Kali auf jene Stoffe mehr oder weniger auflösend wirkend zeigt. Das Zerfallenlassen des gebrannten Kalks durch etwas Wasser vor der Anwendung zur Darstellung der Aetzkaliflüssigkeit ist vorzüglich deshalb vorzunehmen, weil 1) das Kalk zertheilter dadurch wird, 2) man dadurch das zu grosse Erhitzen beym Eintragen desselben in die Flüssigkeit vermeidet, und endlich 3) auch genauer überzeugt wird, als wenn man ihn pülvert, ob das Kalk sämmtlich gehörig durchbrannt ist. Denn das bey gehörigem Befeuchten nicht zerfallende Kalk ist es nicht, oder doch nicht von einer gehörigen, zu genanntem Zwecke erforderlichen, Beschaffenheit.

Bey der Darstellung des geschmolzenen Aetzkali aus der Aetzkaliflüssigkeit ist der Vorgang sehr einfach, wie folgt: Durch das Erhitzen wird das Wasser von dem darin befindlichen Kali entfernt; da aber die Verwandtschaft des Kali zum Wasser in gleichem Verhältnisse steigt, als es durchs Verdunsten verringert wird, so ist es nöthig, eine in gleichem Grade allmählig steigende Erhitzung der Flüssigkeit anzuwenden; ist die Verdunstung so weit fortgeschritten, dass etwas der Kalimasse beym Erkalten erhärtet, so ist dennoch eine grosse Menge Wasser noch damit verbunden, und es wird zur noch zu bewirkenden Entfernung des grösten Theils derselben eine Verstärkung der Hitze bis zum Rothglühen nöthig; und doch ist das dadurch entstandene geschmolzene Aetzkali noch nicht als völlig von Wasser frey anzusehen; denn es enthält nach Davy noch 15,1 p. C. Wasser.

Wird das Eindicken und Schmelzen in Gefäsen von reinem Silber vorgenommen, so ist das entstandene Aetzkali auch rein und löset sich auch wieder in destillirtem Wasser ohne Rückstand auf; ist es aber in einem eisernen Schaffen oder Tiegel unternommen worden, so

enthält es immer mehr oder weniger Eisenoxyd, welches beym Schmelzen des Aetzkali dadurch entsteht, dass ein Theil des beym Kali befindlichen Wassers durch das rothglühende Eisen zerlegt wird, indem dessen Sauerstoff von einem Antheile Eisen angezogen sich zum Eisenoxyde vereinigt, und der Wasserstoff gasförmig entweicht; daher man durch ruhiges Stehen und behutsames Abgiefsen des geschmolzenen Aetzkali den gröfsten Theil wenigstens noch abzusondern suchen mufs. Geschieht das Verdunsten und Schmelzen in irdenen Gefäfsen, so nimmt das Aetzkali Kieselerde und Alaunerde davon auf. Während des Schmelzens zieht das Kali noch aus der umgebenden Luft etwas Kohlenstoffsäure an, daher man solches durch Auflegen eines Deckels auf das Gefäfs, worin es schmilzt, möglichst zu verhindern suchen mufs.

§. 160.

Beschreibung der Eigenschaften des Aetzkali im trocknen und flüssigen Zustande.

Das reine Kali oder Aetzkali zeichnet sich im trocknen geschmolzenen Zustande durch folgende Eigenschaften aus: Es ist weifs und nach der Dauer des Schmelzens und der etwa dabey beygemengten fremdartigen Stoffe bald ins Bläuliche, bald ins Grünliche oder ins Röthliche ziehend, und undurchsichtig. Befeuchtet hat es einen starken urinösen Geruch und einen sehr heftigen scharfen Geschmack. Es ist in so hohem Grade ätzend, dass es in befeuchtetem Zustande die Fleischsubstanz thierischer Körper und anderer Stoffe zerstört und auflöst, und daher auch beym Berühren der Zunge die Oberhaut sogleich zerstört. Seine Auflöslichkeit und Verwandtschaft zum Wasser ist so grofs, dass es die Feuchtigkeit der Luft schnell anzieht und damit zu einer Flüssigkeit zerfliefst, welche ohngefähr nur die Hälfte Wasser enthält. Die dabey sich bildende Auflösung ist im reinen Zustande des Kali farbenlos, oder

doch nur sehr schwach gefärbt. Durch gehöriges Verdunsten und starkes Erkalten läfst sich das Kali daraus in durchsichtigen vierseitigen Säulen mit vierseitigen spitzigen Pyramiden zugespitzt oder in vierseitigen Tafeln oder Octaëdern darstellen, in welchem Zustande es in der Hitze leicht schmilzt, dabey sein Krystallwasser verliert, endlich bey stärkerer Hitze in glühenden Flufs übergeht, und erkaltet eine weifse ins Grünliche fallende undurchsichtige Masse wie vorhin bildet. An der Luft zieht es allmählig nebst einem Antheil Wasser auch Kohlenstofffäure wieder an und geht dadurch allmählig in den Zustand des unvollkommen kohlenstofffauren Kali's über. Im Alkohol ist es fast auflöslich, wie im Wasser, und bildet damit eine Auflösung von mehr oder weniger gesättigt rothbrauner Farbe. Mit den Säuren bildet es eine Reihe eigenthümlicher Salze, die sich durch ihre Eigenschaften leicht von den Salzen unterscheiden lassen, welche die andern Alkalien mit den Säuren bilden. 1 Theil des krystallisirten Aetzkali mit 4 Theilen trocknem Schnee innigst gemengt, bringt einen hohen Kältegrad hervor; da im Gegentheil beym Auflösen des geschmolzenen in Wasser etwas Wärme entwickelt wird.

Durch den Einfluss der galvanischen Elektricität und durch schickliches Glühen mit Eisen und Kohle läfst sich daraus ein eigener metallischer, sich leicht oxydirender und auf dem Wasser schwimmender, sich dabey von selbst entzündender, unter dem Namen Kalium (Kalimetall) bekannter, merkwürdiger Stoff darstellen, der sich im wasserleeren Kali mit Sauerstoff verbunden, nach Davy in dem Verhältnisse = 62, 5 : 37, 5, vereinigt befindet.

Die Aetzkaliflüssigkeit wird, wenn man sie auf die oben §. 158. beschriebene Art dargestellt hat, entweder eine gelbliche oder bräunliche Beschaffenheit besitzen, je nachdem dabey reinlich verfahren wurde, oder ihr der Spitzbeutel dabey etwas Extractivstoff oder sonst

noch Färbendes mittheilte, und auch andere zufällig damit in Berührung kommende färbende Stoffe dabey einwirken konnten.

Uebrigens hat das reine Kali mit den übrigen reinen Alkalien noch folgende Eigenschaften gemein:

1) Im flüssigen Zustande als Aetzkaliflüssigkeit bildet es mit fetten Oelen und Harzen im erhitzten Zustande sehr leicht Seifen, nur sind sie von weicherer Beschaffenheit.

2) Löset es sowohl im flüssigen als im trockenen Zustande heym Schmelzen den Schwefel leicht auf und bildet damit Schwefelkali.

3) Wird die Kieselerde, Alaunerde und Süsserde auf nassem und trockenem Wege sehr leicht davon aufgelöst.

4) Zerfrisst es im aufgelösten unzerlegten Zustande als Aetzkaliflüssigkeit alle thierischen Stoffe, besonders Federn, verhärteten Eyweisstoff, Muskeln, Sehnen und dergleichen sehr schnell und löst sie auf.

5) Färbt es die Violentinctur und Malventinctur grün, die mit Curcuma- und Fernambuktinctur gefärbten Papiere braun und violett, und die Farbe des durch Säuren gerötheten Lackmuspapiers stellt es wieder blau her.

§. 161.

Prüfung des Aetzkali im trockenen und flüssigen Zustande auf mögliche Verunreinigungen.

Mögliche Verunreinigungen des Aetzkali im trockenen und nassen Zustande dürften wohl nur folgende seyn: 1) die durch Kieselerde, Alaunerde, Kalk und Eisenoxyd, wenn das Kalk oder das Potaschenkali dergleichen enthielte, oder das Kali in einem irdenen oder eisernen Schmelztiegel oder einem andern Gefäfse be-

handelt worden ist; 2) die durch einen zu grofsen Antheil fremder Salze, besonders des schwefelsauren und salzsauren Kali, wenn das zum Aetzkali angewendete Potaschenkali nicht gehörig von fremden Salzen gereinigt worden war, oder bey Anwendung der Potasche die Salze nicht gehörig abgeschieden worden sind; 3) die durch eine zu grofse Menge Kohlenstoffsäure, wenn solche vom Kali entweder nicht gehörig abgeschieden worden war, oder durch dasselbe wieder angezogen wurde, oder auch, wenn vielleicht selbst geschmolzenes gereinigtes Potaschenkali anstatt des Aetzkali aufbewahrt wird; 4) die durch Schwefel, wenn das Kalk schwefelsaures Kalk enthielt, welches durch die Behandlung im Brennofen entweder ganz oder zum Theil im Zustande des Schwefelkalks überging, und in Berührung mit dem Aetzkali seinen Schwefel an dasselbe abtrat.

Die erste Verunreinigung, die durch Kieselerde, Alaunerde und Eisenoxyd in grofsen Mengen, wird sich folgender Maafsen darthun lassen: Man übersättige einen Antheil trocknes oder flüssiges Aetzkali mit reiner Salzsäure, rauche die dadurch entstehende Auflösung zur staubigen Trockne ab, übergiefse das Pulver mit 10 bis 12 Mahl so viel, als es beträgt, destillirtem Wasser; der unauflöslich zurückbleibende, im trocknen Zustande weifse pulverige, rauh anzufühlende Rückstand ist Kieselerde; die davon abfiltrirte Flüssigkeit versetze man mit Aetzammonium in Ueberschufs, erfolgt dadurch ein flockiger, sehr aufgequollener weifser Niederschlag, so ist solcher gröstentheils Alaunerde; und ist er eben so beschaffen, aber bräunlich gefärbt, so ist er mit Eisenoxyd vermischt. Zu der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit setze man hierauf etwas einer Auflösung von unvollkommen kohlenstofffaurem Kali (*Ol. tartari p. deliquium*); erfolgt hierdurch ein weifser Niederschlag, so ist solcher für kohlenstofffaures Kalk zu halten, besonders wenn er sich durch

einſtündiges ſtarkes Rothglühen in ätzenden Zuſtand verſetzen läſst. Aus der reſpectiven Menge der ausgeſchiedenen Stoffe wird ſich ſchlieſsen laſſen, in wie fern ihre Beymiſchung dem Aetzkali in ſeinen Wirkungen nachtheilig werden kann.

Die zweyte Verunreinigung, die durch zu viele fremde Salze, wird ſich leicht folgender Maaſsen entdecken laſſen: Iſt es ein trocknes Aetzkali, ſo ſtelle man etwas davon in einem porcellanenen Schälchen an einen feuchten Ort zum Zerflieſsen hin; hat es ſeine Form gänzlich durch Anziehung von Waſſer verloren, ohne daſs das Ganze zu einer gleichförmigen Flüſſigkeit zerfloſſen iſt, ſondern vielmehr eine ſalzige brockliche Maſſe in der alkaliſchen Maſſe zurückbleibt; ſo iſt die Beymiſchung fremder Salze dargethan. Die Menge des nicht zerflieſslichen Rückſtandes wird jetzt die Gröſse der Verunreinigung und die genaue Unterſuchung der Eigenſchaften deſſelben, beſonders durch die Kryſtalliſation, die Natur der beygemengten Salze darthun. Auch ſchon dadurch, daſs man etwas jenes ſalzigen Rückſtandes in deſtillirtem Waſſer auflöſt, das anhängende Kali mit etwas Salpeterſäure neutraliſirt, und zu der einen Hälfte der Flüſſigkeit etwas einer Auflöſung von ſchwefelſaurem oder ſalpeterſaurem Silber und zu der andern Hälfte etwas einer Auflöſung von ſalzſaurem Baryt ſetzt, wird man durch entſtehende weiſse Niederſchläge im erſten Falle auf die Gegenwart von ſalzſaurem Kali, und im zweyten Falle auf die von ſchwefelſaurem Kali ſchlieſsen können.

Befindet ſich das zu prüfende Aetzkali im flüſſigen Zuſtande, ſo verdunſte man etwas davon vorher, und verfahre übrigens, wie angeführt.

Die dritte Verunreinigung, die durch eine zu groſse Menge Kohlenſtoffſäure, wird man vermittelſt Vermiſchens eines ſolchen Kali's ſowohl im trocknen als flüſſigen Zuſtande mit mäſsig concentrirter Salzſäure durch das ſich dabey zeigende mehr oder weniger ſtarke

Aufbrauſen entdecken können. Jedoch darf man ein geringes Aufbrauſen nie als einen Fehler des reinen zum pharmaceutiſchen Gebrauch beſtimmten Aetzkali anſehen, weil während der Darſtellung, es ſey im flüſſigen oder trocknen Zuſtande, ſelbſt bey aller Behutſamkeit, wieder ein Antheil Kohlenſtoffſäure davon angezogen wird; nur darf dieſer nicht ſo groſs ſeyn, daſs die weſentlichen Eigenſchaften des Aetzkali dadurch verloren gehen.

Die vierte Verunreinigung, die durch Schwefel, läſst ſich theils durch den ſchwefelwaſſerſtoffhaltigen Geruch, welcher ſich beym Zuſatz von Salzſäure oder Schwefelſäure zu demſelben im aufgelöſten Zuſtande entwickelt, theils durch das Schwarz- oder Braunwerden der in das aufgelöſte Aetzkali eingetauchten Metallbleche, beſonders von Silber und Zinn, beſtimmt darthun, noch beſtimmter aber, wenn ſich viel Schwefel dabey befindet, durch den Schwefelniederſchlag vermittelſt Säuren erweiſen laſſen.

Obwohl nun ein kleiner Hinterhalt von allen dieſen angeführten Stoffen bey einem Aetzkali oder einer Aetzkaliflüſſigkeit, die zum pharmaceutiſchen Gebrauch beſtimmt iſt, keinen groſsen Nachtheil bewirken kann, und daher für keinen groſsen Fehler derſelben zu erklären iſt, ſo darf doch bey einem zum chemiſchen Behufe beſtimmten Aetzkali nichts von allen jenen Beymiſchungen zugegen ſeyn; höchſtens darf es einen kleinen Hinterhalt von Salzſäure enthalten; denn von dieſem es ganz rein darzuſtellen, gehört faſt unter die Unmöglichkeiten.

b) Vom Natron

im flüſſigen und feſten Zuſtande.

(Aetznatron. Sode. Mineraliſches Laugenſalz. Mineralalkali. *Natrum. Natrum cauſticum. Soda. Alkali minerale.*)

§. 162.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das Natron, unter dem Namen natürliches Alkali, unterſchied zwar ſchon Hierne, der Schwede, 1712 von gewöhnlichem Pflanzenlaugenſalze; auch Duhamel erkannte 1736 dieſe beſondere Subſtanz als einen Beſtandtheil des Seeſalzes (ſalzſaures Natron), und Markgraf ſetzte endlich 1758 die Eigenthümlichkeit des unter dem Namen mineraliſches Alkali damahls bekannten Natrons völlig auſser Zweifel, und wies es als einen Beſtandtheil des Kochſalzes (ſalzſaures Natron) und des Glauberſalzes (ſchwefelſaures Natron) nach; allein bis dahin kannte man es bloſs mit Kohlenſtoffſäure verbunden; es in reinem ätzenden Zuſtande darzuſtellen, wurde erſt ſpäterhin bekannt, und wahrſcheinlich erſt da verſucht, als Meyer, Black und Doſſie die richtigern Methoden, das Kali ätzend darzuſtellen, bekannt gemacht hatten, und als man durch die Aehnlichkeit ſeiner Beſchaffenheiten und Eigenſchaften mit dem Kali darauf geleitet worden war; jedoch läſst ſich nicht mit Beſtimmtheit angeben, wer es zuerſt ätzend oder rein dargeſtellt habe: nur ſo viel ſcheint ausgemacht zu ſeyn, daſs man ſeiner zuerſt in den ſiebziger Jahren des 18ten Jahrhunderts gedenkt. Sehr wahrſcheinlich machte man zwar ſchon weit früher eine ätzende Lauge des Natrons aus der Soda, indem man in Frankreich und Spanien die Aſche der am Meeresſtrande wachſenden Kräuter (Soda, Salſola, Salicornia, Atriplex-Arten, ſo wie mehrere Fu-

cus-Arten und andere Pflanzen mehr) dazu, wie die Aſche anderer Kräuter, oder die Potaſche, mit Kalk behandelte, ohne jedoch das Produkt der Arbeit beſtimmen zu können.

M. ſ. hierüber *Acta et tentamina chemica.* Holmiae, 1712. Cap. X. et XIV.; ferner die chemiſchen Abhandlungen der K. Akademie zu Paris 1751, und d. neue chemiſche Archiv B. VII. 41., und Markgrafs chymiſche Schriften B. I. S. 144—166.

§. 163.

Beſte Bereitungsart des Aetznatrons im flüſſigen und feſten Zuſtande.

Die beſte Bereitungsart des Aetznatrons im flüſſigen (Aetznatronflüſſigkeit, *Liquor natri cauſtici*) und feſten geſchmolzenen Zuſtande (geſchmolzenes Aetznatron, *Natrum cauſticum fuſum*) iſt genau dieſelbe, durch welche das ätzende Kali dargeſtellt wird, und welche ſich §. 158. beſchrieben befindet; nur daſs man bey der Darſtellung der Aetznatronflüſſigkeit gleiche Theile kryſtalliſirtes kohlenſtofffaures Natron und gut gebranntes Kalk mit einander in Berührung ſetzt.

§. 164.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des Aetznatrons.

Bey der Bereitung des Aetznatrons aus dem kohlenſtofffauren Natron vermittelſt des Kalks, finden dieſelben Umſtände Statt, und ſind die nämlichen den Erfolg beſtimmenden Urſachen thätig, wie bey der Darſtellung des Aetzkali aus dem kohlenſtofffauren Kali, welche §. 159. angeführt worden ſind.

§. 165.

Beſchreibung der Eigenſchaften des Aetznatrons.

Das reine Natron oder Aetznatron verhält ſich in ſeinen Eigenſchaften beynahe genau wie das Aetzkali, deſſen Eigenſchaften §. 160. angeführt worden ſind, und unterſcheidet ſich von demſelben nur durch ſein Vermögen, ſich mit den Säuren zu Salzen von anderer Beſchaffenheit vereinigen zu können, von denen einige die Eigenſchaft haben, an trockner und warmer Luft zu einem weiſſen Pulver zu zerfallen; und dadurch, daſs es mit den fetten Oelen Seifen von feſterer Conſiſtenz bildet. Nach Davy iſt das reine waſſerleere Natron in 100 Theilen aus 61, 78 Natronium (Natronmetall) und 38, 25 Sauerſtoff zuſammengeſetzt.

§. 166.

Prüfung des Aetznatrons im trocknen und flüſſigen Zuſtande.

In Bezug auf mögliche Verunreinigungen des Aetznatrons, und Prüfung auf dieſe gilt alles dasjenige, was §. 161. über dieſen Gegenſtand vom Aetzkali iſt geſagt worden.

c) Vom Kalk

im feſten und flüſſigen Zuſtande.

(Aetzkalk. Gebranntes Kalk. Gebrannter Kalkſtein. Kalkalkali. Reines Kalk. Lebendiges Kalk. Lederkalk. *Calcareum cauſticum. Calx uſta. Calcaria. Lapis calcareus uſtus. Calx pura. Calx viva* u. ſ. f.)

§. 167.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Eine ſehr bekannte Sache iſt es, daſs man ſchon ſeit Jahrtauſenden die Kunſt verſtand, aus dem gemeinen Kalkſtein durchs Erhitzen in eigenen Brenn- oder Kalk-

Kalköfen das ätzende oder gebrannte Kalk darzuſtellen, das ſchon die alten Aegypter, Hebräer, Aſſyrier, Griechen, Römer und andere Nationen der Vorwelt zur Aufführung ihrer Gebäude von Stein anwendeten, wie dieſes die heiligen Bücher der Juden und mehrere Schriftſteller der Griechen und Römer anführen. Viele ſeiner Eigenſchaften wurden jedoch in neuern Zeiten, beſonders im 18ten Jahrhundert entdeckt, und Black verdanken wir erſt ſeit 1755 die Kenntniſs der wahren Beſchaffenheit ſeiner Entſtehung und Natur.

M. ſ. deſſen neue Verſuche und Bemerkungen aus der Arzneykunde und übrigen Gelehrſamkeit, einer Geſellſchaft zu Edinburg vorgeleſen. Aus dem Engliſchen überſetzt. Altenburg, 1757, B. 2. S. 172—205.) und das Original davon: *Eſſays and Obſervations Phyſical, and Litterary, Read before a Society at Edinbourgh*, 1756. B. II.

§. 168.

Beſte Bereitungsart des Aetzkalks im trocknen und flüſſigen Zuſtande.

Das reine Kalk oder das Aetzkalk (*Calcareum purum* ſ. *cauſticum*) wird im Groſsen auf eigenen Brenn- oder Kalköfen durch hinreichend ſtarkes Calciniren oder Brennen des rohen Kalkſteins (natürliches unreines kohlenſtofffaures Kalk) gewonnen. Ein ſolches Aetzkalk iſt zu manchen pharmaceutiſch-chemiſchen Zwecken vollkommen hinreichend, vorzüglich dann, wenn es nicht zu viel Alaunerde oder Kieſelerde und Eiſenoxyd in ſeiner Miſchung enthält, welche Beymiſchungen auf die §. 161. angegebene Art zu entdecken ſind. Zu einigen pharmaceutiſch-chemiſchen Arbeiten aber iſt doch ein von jenen Stoffen ganz reines eigen dazu bereitetes Aetzkalk nöthig. Ein ſolches wird folgender Maaſsen erhalten: Man zerſtücke reinen weiſsen carrariſchen Marmor (eine Art dichtes, höchſt klein kryſtalliniſches, völlig reines kohlenſtofffaures Kalk), oder reinen weiſsen Kalkſpath (eine Art groſs und deut-

lich kryſtalliſirtes, völlig reines kohlenſtofffaures Kalk), oder, in Ermangelung beider, weiſse, von Eiſenflecken freye, wohl ausgewaſchene Kreide (eine im natürlichen Zuſtande aus feinen, leicht zuſammengebackenen pulverigen, nicht kryſtalliniſchen Theilchen von kohlenſtofffaurem Kalk, und einem ſehr kleinen Hinterhalte von Alaunerde, Eiſenoxyd und Kochſalz beſtehende Maſſe), oder auch von Schmutz und Schleim gehörig gereinigte Auſterſchalen, zu Bruchſtücken von der Gröſse der Haſelnüſſe, fülle damit nach Nothdurft einen gröſsern oder kleinern ſaubern heſſiſchen Schmelztiegel ſo an, daſs die Kalkmaſſe den aufzulegenden Deckel von einem Ziegelſtück nicht berühre; hierauf ſetze man ihn auf ein Ziegelſtück in einem gut ziehenden Windofen, umgebe ihn vollkommen mit guten Holzkohlen, und bringe dieſe durch einige glühende Kohlen mit ſolcher Behutſamkeit zum Glühen, daſs der Tiegel nur ſehr langſam erwärme, weil er ohne dieſe Vorſicht leicht mehr oder weniger reiſst. Iſt er ſo nun gehörig durchwärmt, ſo verſtärke man das Feuer bis zum ſtarken Rothglühen, oder ſchwachen Weiſsglühen des Tiegels und Inhalts, und erhalte es bey dieſem Grade nach Maaſsgabe der Gröſse des Tiegels und des Inhalts 1, 2, 3 Stunden, nach der Menge des behandelten Kalks. Hat die Erhitzung ſo lange gedauert, ſo entferne man den Deckel behutſam, damit keine Aſche oder Kohlen in den Tiegel fallen, und nehme aus der Mitte der im Tiegel befindlichen Kalkmaſſe einige Bruchſtücke heraus; zeichnen ſich dieſe nicht nur durch eine bedeutend lockerere und zerreiblichere Beſchaffenheit als vorher aus, ſondern erhitzen ſie ſich auch nach vollkommenem Erkalten mit übergoſſenem Waſſer lebhaft, und zerfallen ſie zu einem weiſsen Pulver, oder mit mehr Waſſer zu einem Kalkbrey oder einer Kalkmilch, die mit hinzugegebener Salzſäure nicht mehr aufbrauſen, ſo kann die Arbeit als vollendet angeſehen werden; gegentheils aber muſs das Glühen nach Maaſsgabe der vorgefunde-

nen Beſchaffenheit noch eine Zeit lang und etwas lebhafter fortgeſetzt werden, bis der Inhalt des Tiegels die beſchriebene Beſchaffenheit hat. Iſt die Verwandlung der geglüheten Maſſe in Aetzkalk vollkommen geſchehen, ſo laſſe man ſie ſo weit abkühlen, bis ſie ſich handhaben läſst, und gebe ſie hierauf noch etwas warm in ſaubere trockne, etwas erwärmte, gegen den Zutritt der Kohlenſtoffſäure und Feuchtigkeit aus der Luft wohl zu verſchlieſsende Gefäſse. Sollte ſich etwas Kalk, wo es in Berührung mit dem Tiegel geſtanden, mit der Tiegelmaſſe vereinigt haben, ſo ſondere man dieſe unreine Kalkmaſſe ſorgfältig von dem übrigen ab. Von 10 Theilen in Arbeit genommenem Kalkmaterial wird man faſt 6 Theile Aetzkalk erhalten.

Wenn die Menge der in reines Aetzkalk zu verwandelnden Stoffe zu groſs wäre, als daſs man ſie mit Vortheil in einem eigenen Schmelz- oder Windofen behandeln könnte; ſo kann man ſie auch, in 1 oder mehrere Schmelztiegel vertheilt, beym Brennen des Kalks in einem Kalkofen an einen Ort deſſelben ſtellen laſſen, wo ſie dem zur Umwandlung in Aetzkalk erforderlichen Hitzgrade ausgeſetzt ſind.

Zu bemerken iſt noch, daſs man wohl thut, das Erhitzen der Kalkmaſſe anfangs, wenn der Tiegel auch bereits gehörig durchhitzt iſt, nicht zu ſchnell zu ſteigern, weil ſonſt das kohlenſtoffſaure Kalk leicht in eine Art zuſammengeſinterten Zuſtand übergeht; in welchem Zuſtande es alsdann ein weit ſtärkeres und anhaltenderes Erhitzen zu ſeiner Verwandlung in Aetzkalk nöthig macht, als es der Fall aufserdem ſeyn würde.

Uebergieſst man 1 Theil eines ſolchen Aetzkalks mit 500 Theilen reinem Waſſer in einem ſaubern ſteinernen Gefäſse unter etwas Bewegen mit einem eiſernen Spatel, ſo wird das Kalk zu einem weiſsen Pulver zerfallen, ſich in der Flüſſigkeit fein zertheilen, und gröſstentheils im Waſſer aufgelöſt werden. Die Kalkauflöſung wird nun entweder durch im ruhigen Zuſtande er-

folgendes Abſetzen, oder durchs Filtriren durch ſauberes Flieſspapier vom unaufgelöſten Antheil Kalk geſchieden, ſo daſs ſie waſſerklar erſcheint. In dieſem Zuſtande heiſst ſie Kalkwaſſer (*Aqua calcarea*, *Aqua calcis*, *Aqua calcis vivae*). Man muſs dieſes ſchnell und gut gegen den Zutritt der Kohlenſtoffſäure der atmoſphäriſchen Luft in wohl zu verſchlieſsenden gläſernen oder ſteinernen Gefäſsen aufbewahren.

§. 169.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des Aetzkalks im trocknen und flüſſigen Zuſtande.

Wenn der, Waſſer, Kohlenſtofffäure und Kalk in ſeiner Miſchung enthaltende, Kalkſtein, oder der Marmor, der Kalkſpath und die Kreide der Glühhitze ausgeſetzt werden, ſo geht anfangs das Waſſer mit einem Antheile Wärmeſtoff zu Waſſerdampf vereinigt fort; ſpäterhin wird die mit dem Kalke verbundene, mehr Verwandtſchaft als das Waſſer zu ihm habende Kohlenſtofffäure, durch die ſteigende Hitze in gasförmigen Zuſtand verſetzt, in welchem ſie bey der Temperatur der ſtarken Rothglühhitze keine Verwandtſchaft zum Kalke äuſsert, folglich in die ſie umgebende Luft entweicht, und das Kalk, mit welchem ſie vorher verbunden war, rein und im ätzenden Zuſtande zurückläſst.

Die Entſtehung des Kalkwaſſers bedarf keiner beſondern Erklärung, da ſie der Erfolg einer einfachen Verwandtſchaft des Waſſers zum Kalk im reinen ätzenden Zuſtande iſt, von welchem 500 Theile Waſſer einen Theil aufnehmen ſollen. Die dabey Statt findende Erſcheinung des Erhitzens hat ihren Grund in dem Verdichtetwerden eines anfangs eingeſogen werdenden Antheils Waſſer, welches dabey ſeinen vorher mit ihm verbundenen Antheil Wärmeſtoff fahren läſst, der alsdann die Statt findende Erhitzung bewirkt.

§. 170.

Beschreibung der Eigenschaften des Aetzkalks im trocknen und flüssigen Zustande.

Wenn das reine Kalk oder Aetzkalk mit reinem Wasser übergossen wird, so saugt es 32 p. C. seines eigenen Gewichts davon ein, sich damit zum Kalkhydrat verbindend, erhitzt sich dadurch in kurzer Zeit, nach wenigen Augenblicken oder Minuten, zerfällt hierauf zu einem feinen Pulver (gelöschtes Kalk, *Calx extincta*), und wenn mehr Wasser zugegen, nach Verhältniss desselben zu einem Brey oder einer Milch. 500 Theile reines kaltes Wasser nehmen 1 Theil davon auf, und bilden das im §. 168. angeführte Kalkwasser. Wenn das Aetzkalk dem freyen Zutritt der feuchten kohlenstofffäurehaltigen Luft ausgesetzt wird, so zieht es die Feuchtigkeit an, und allmählig auch die Kohlenstofffäure, zerfällt dadurch ebenfalls nach und nach zu einem weissen Pulver, und geht in den Zustand des nicht ätzenden kohlenstofffauren Kalks zurück.

Dieselbe zuletzt angeführte Veränderung erleidet das Aetzkalk auch im flüssigen Zustande als Kalkwasser: es zieht Kohlenstofffäure aus der atmosphärischen Luft an, wenn derselben freyer Zugang verstattet wird, wodurch sich auf der Oberfläche ein Häutchen von kohlenstofffaurem Kalke (Kalkrahm, *Cremor calcis*) bildet, das zu Boden sinkt, wodurch ein neues entstehen kann, und welches so lange erfolgt, bis nach und nach alles aufgelöste Aetzkalk kohlenstofffauer ausgeschieden wird, so dass am Ende blosses reines Wasser zurückbleibt. Das Aetzkalk schmeckt ätzend und scharf, doch weniger wie die andern Alkalien, etwas schrumpfend; weniger stark äussert es diese Eigenschaften im flüssigen Zustande. Sein Geruch ist unbedeutend alkalisch. In chemisch reinem Zustande ist es weiss, und nur von einem Hinterhalte von Eisenoxyde wird es gelblich oder röthlich; ferner ist es leicht, und leicht zerreiblich.

Unter gewiſſen Umſtänden iſt es einer Kryſtalliſation fähig, und läſst ſich in zarten Nadeln darſtellen. Es iſt zwar für ſich im höchſten Hitzgrade der Brenngläſer unſchmelzbar, jedoch kann man es durch das Newmanſche Gebläſe zu einem Glaſe ſchmelzen. Es dient als Beförderungsmittel zum Schmelzen bey verſchiedenen andern erdigen und metalliſchen Stoffen. Mit den Säuren bildet es eine Reihe eigenthümlicher Salze, unter welchen ſich vorzüglich die Verbindung mit Salzſäure durch Leichtzerfliefslichkeit an der Luft, und die mit Sauerkleeſäure durch ihre groſse Unauflöslichkeit in reinem Waſſer auszeichnen. Durch zu langes und zu heftiges Glühen geht das Kalk in einen Zuſtand über, worin es die Eigenſchaft verloren hat, ſich mit Waſſer zu erhitzen, und Kohlenſtofffäure anzuziehn. In dieſem Zuſtande heiſst es todt gebranntes Kalk. In einen ähnlichen Zuſtand kann das Kalk beym Brennen auch übergehn: 1) wenn das kohlenſtofffaure Kalk zu jähe erhitzt wurde, dadurch in einen halbgeſchmolzenen Zuſtand überging, und durch fortgeſetztes Glühen die Kohlenſtofffäure nicht völlig ausgetrieben wurde; 2) wenn es zu viel Kieſelerde, Alaunerde und Eiſenoxyd beygemengt enthielt, mit welchen es in ſtarker Hitze eine zuſammengeſinterte Maſſe bildet. Uebrigens beſitzt das Aetzkalk beynahe alle die übrigen §. 160. unter 1. 2. 3. 4 und 5. angeführten Eigenſchaften der andern Alkalien, wenn auch zum Theil nicht in ſo hohem Grade. Die Seifen, welche es mit fetten Oelen bildet, ſind in Waſſer faſt unauflöslich. Die Kieſelerde und Alaunerde löſt es nur auf trocknem Wege bedeutend auf; von der Süſserde iſt es noch nicht bekannt, ob ſie auf trocknem oder naſſem Wege davon aufgenommen werde. Das Kalk iſt nach Berzelius in 100 Theilen aus 71, 85 Calcium (Kalkmetall) und 28, 15 Sauerſtoff zuſammengeſetzt.

§. 171.

Prüfung des reinen Aetzkalks auf mögliche Verunreinigungen.

Als mögliche Verunreinigungen des Aetzkalks kann man wohl nur folgende anſehen: 1) die durch Alaunerde, Kieſelerde und Eiſenoxyd, wenn der dazu verwendete rohe Kalkſtein davon enthielt; 2) die durch Schwefel, wenn das zum Brennen angewendete Kalk ſchwefelſaures Kalk (Gyps) enthielt, das beym Brennen im Kalkofen in Schwefelkalk übergegangen war; 3) durch Kohlenſtoffſäure und Waſſer, wenn ſolche zu alt und nicht gut aufbewahrt worden war, und nun wieder Waſſer und Kohlenſtoffſäure aus der Luft aufgenommen hatte, oder nicht völlig ſeiner Kohlenſtoffſäure beym Brennen beraubt worden war.

Die erſte Verunreinigung, die durch Alaunerde, Kieſelerde und Eiſenoxyd, läſst ſich folgender Maaſsen darthun: Man löſe etwas des auf dieſe Verunreinigung zu prüfenden Kalks in reiner eiſenfreyer Salzſäure auf, rauche die Auflöſung zur Trockne ab, und übergieſse den Rückſtand mit etwa 8 bis 12 Theilen durch $\frac{1}{8}$ Salzſäure geſchärften Waſſers; löſt ſich dadurch alles auf, ſo iſt keine Kieſelerde zugegen; gegentheils bleibt ein weiſses ſandiges Pulver zurück. Jetzt vermiſche man die klare Auflöſung, und falls ſie Kieſelerde enthielte, die davon abfiltrirte Flüſſigkeit mit Aetzammonium im Ueberſchuſs; erfolgt dadurch kein weiſser Niederſchlag, ſo iſt weder Alaunerde, noch Eiſenoxyd in bedeutender Menge zugegen; gegentheils erfolgt, wenn bloſs Alaunerde zugegen iſt, ein weiſser lockerer aufgequollener, kleiſterartiger, und wenn es auch Eiſenoxyd enthält, ein bräunlich gefärbter eben ſo beſchaffener Niederſchlag. Wenn von dieſen Stoffen nur ein ſehr geringer Antheil in einem Aetzkalk enthalten iſt, ſo kann dieſer doch zu gewiſſen pharmaceutiſch-chemiſchen Arbeiten recht wohl angewendet werden; allein zu andern chemiſchen

Zwecken darf das Aetzkalk keine Spur von allen den drey angeführten Stoffen enthalten.

Die zweyte Verunreinigung, die durch Schwefel, wird ſich folgender Maaſsen erweiſen laſſen: Man laſſe etwas eines einer ſolchen Verunreinigung durch irgend einen Umſtand verdächtigen Aetzkalks in genugſamem Waſſer zu einem dünnen Brey zerfallen, und übergieſse dieſes mit genugſamer reiner Salzſäure in einem ſaubern Gläschen oder porcellanenen Schälchen, bis alles Auflösliche aufgelöſt iſt. War Schwefel zugegen, ſo wird ſich ſolcher ſchon beym Uebergieſsen des Kalks mit Waſſer durch einen ſchwefligen Geruch und Geſchmack zu erkennen geben, noch mehr aber durch einen gleichen, aber ſtärkern Geruch, und war viel Schwefel damit verbunden, ſelbſt durch einen Rückſtand von pulverigem Schwefel beym Uebergieſsen mit Salzſäure entdecken laſſen.

Die dritte Verunreinigung, die durch Kohlenſtoffſäure, wird, wenn ſie bedeutend iſt, ſchon der pulverige Zuſtand und das nicht lebhafte Erwärmen und unvollkommene Zerfallen beym Uebergieſsen mit Waſſer vermuthen laſſen; aber das mehr oder weniger ſtark ſich zeigende Aufbrauſen beym Uebergieſsen mit verdünnter Salzſäure in Ueberſchuſs zu dem mit Waſſer aufgeweichten Kalk erſt völlig auſser Zweifel ſetzen.

Ob die Auflöſung des Aetzkalks in Waſſer, das Kalkwaſſer, noch die gehörige Beſchaffenheit habe, wird ſich folgender Maaſsen ausmitteln laſſen: 1) wenn es noch ſtark, ſcharf und ätzend alkaliſch ſchmeckt; 2) wenn etwas davon in einem Weinglaſe der Luft in einem kohlenſtoffſäurehaltigen Wohnzimmer ausgeſetzt, ſchnell mit einem ſtarken Kalkhäutchen bedeckt wird; 3) wenn in etwas davon, das in einem Gläschen befindlich iſt, durch eine reine Glasröhre oder einen ſaubern irdenen Pfeifenſtiel einige Minuten ſtark geblaſen wird, und es dadurch, oder durch Zuſatz von etwas einer Auflöſung von Potaſchenkali ſtark getrübt wird; gegentheils

ist nach Maafsgabe jener weniger Statt findenden Erscheinungen, wenig oder gar kein Kalk mehr darin befindlich; sondern derselbe durch irgend eine oder die andere Veranlassung im kohlenstoffsauren Zustande abgeschieden worden.

d) Vom Baryt

im trocknen und flüssigen Zustande.

(Aetzbaryt. Baryterde. Schwererde. *Barytum. Barytum causticum. Baryta. Terra ponderosa.*)

§. 172.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Der Erste, welcher das Baryt als einen eigenthümlichen Stoff unterschied, war Scheele. Er fand es zufällig 1774 bey der Untersuchung des Braunsteins (schwarzer Manganoxyd); jedoch kannte er es in reinem Zustande wenig oder gar nicht.

M. s. hierüber dessen physische und chemische Schriften, B. II. S. 65.

Gahn fand darauf 1775 das Baryt als einen Bestandtheil des Schwerspaths, welchen man lange für schwefelsaures Kalk gehalten hatte.

M. s. Bergmann's Anmerkungen zu Scheffer's Vorlesungen, §. 167.

Bergmann bestätigte alsdann diese Entdeckung Gahn's, und nannte den gefundenen eigenthümlichen Stoff Schwererde (*terra ponderosa*), welcher Name späterhin durch den von Kirwan zuerst vorgeschlagenen Namen Baryt verdrängt wurde.

M. s. Bergmann's *Opuscula*, II. 291, und IV. 161.

Hope erweiterte nicht nur 1793 unsere Kenntnisse über das Baryt, sondern gab auch zuerst ein be-

ſtimmtes und genaues Verfahren an, das Baryt in reinem Zuſtande darzuſtellen, das darin beſtand, den Schwerſpath durchs Glühen mit Kohlen in Schwefelbaryt zu verwandeln, dieſes in Waſſer aufzulöſen, das darin befindliche Baryt durch kohlenſtofffaures Natron zum kohlenſtofffauren Baryt zu fällen, dieſes mit Kohlenpulver zu Kugeln zu formen, alsdann in einem Schmelztiegel zu glühen, nach dem Glühen die Kugeln mit Waſſer zu übergieſsen, endlich die dadurch entſtandene Auflöſung zu filtriren, und zuletzt durchs Erkalten daraus das Baryt in Kryſtallen abzuſcheiden.

M. ſ. Hope in den *Transactions of the Society at Edinbourgh*, Vol. IV. p. 56.

Vauquelin erweiterte 1797 in Verbindung mit Fourcroy ebenfalls nicht nur unſere Kenntniſſe vom Baryt, ſondern gab auch noch ein anderes Verfahren an, das Baryt rein darzuſtellen. Zu Folge deſſelben wird auf die vorhin angeführte Weiſe durchs Glühen mit Kohle der Schwerſpath in Schwefelbaryt verwandelt, dieſes in Waſſer aufgelöſt, in die Auflöſung Salpeterſäure gegoſſen, dadurch der Schwefel gefällt, und das Baryt mit der Säure zum ſalpeterſauren Baryt verbunden, dieſes durchs Kryſtalliſiren abgeſchieden, und die erhaltenen Kryſtalle in einem Schmelztiegel zur Zerſtörung der Salpeterſäure heftig geglüht; worauf das Baryt rein zurückbleibt.

M. ſ. die *Annales de Chimie*, Tom. XXI p. 276., überſetzt in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, B. V. St. 2. S. 216.

Faſt gleichzeitig mit dieſen, ſtellte Pelletier über die Ausſcheidung der Kohlenſtofffäure aus dem kohlenſtofffauren Baryt und Darſtellung des reinen Baryts daraus, ſeine Verſuche an, und mittelte dadurch folgendes Verfahren zur Erreichung dieſes Zweckes aus, wobey er ganz den von Hope desfalls früher eingeſchlagenen Weg betrat: 100 Theile reines künſtliches kohlenſtofffaures Baryt wurden mit 10 Theilen feinen Koh-

lenpulvers innigſt gemengt, das Ganze mit etwas Tragantſchleim zu einer feſten Kugel geformt, ſolche mit Kohlenpulver in einem heſſiſchen Schmelztiegel umgeben, dem heftigſten Weiſsglühen ¾ bis 1 Stunde ausgeſetzt, hierauf die erkaltete Kugel ſchnell zerrieben, durch ſiedendes Waſſer aufgelöſt, vom unaufgelöſten Kohligen befreyt, und durchs Erkalten der aufgelöſte reine Baryt abgeſchieden u. ſ. f.

M. ſ. hierüber die *Ann. de Chimie*, Tom. XXI. p. 115—125. und überſetzt a. e. a. O. p. 170.

Bucholz prüfte 1799 dieſes Verfahren Pelletier's, zeigte ſeine Richtigkeit, und verbeſſerte es unter andern auch dadurch, daſs er nur 5 Theile Kohlenpulver auf 100 Theile künſtliches kohlenſtofffaures Baryt zur Abſonderung der Kohlenſtofffäure vorſchrieb.

M. ſ. deſſen Beyträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, 2ter Heft, S. 109 u. f. f.

Vergleichen wir dieſe verſchiedenen Methoden, das reine Baryt zu gewinnen, genau; ſo wird ſich leicht finden laſſen, daſs, wenn die Vauquelin'ſche Methode auch nicht den Vorzug geradezu wegen einer gröſsern Wohlfeilheit, doch wegen einer weit geringern Umſtändlichkeit und gröſsern Zeiterſparung, verdiene, beſonders ſeitdem Bucholz ein Verfahren, das ſalpeterſaure Baryt ſehr wohlfeil und leicht darzuſtellen, gelehrt hat, wie unten gehörigen Orts angeführt befindlich iſt; denn es läſst ſich nach der Bucholz'ſchen Vorſchrift leichter und ſchneller durch Jedermann ſalpeterſaures Baryt, als das zur Pelletier'ſchen Methode nöthige ganz reine und beſonders von ſchwefelſaurem Baryt ganz freye kohlenſtofffaure Baryt darſtellen, und eben ſo läſst ſich auch bey weitem leichter durchs Glühen das ſalpeterſaure Baryt zerlegen, und das Baryt rein daraus darſtellen, als dieſes bey Anwendung des kohlenſtofffauren Baryts nach dem Pelletier'ſchen Verfahren der Fall iſt.

§. 173.

Beste Bereitungsart des reinen Baryts im trocknen und flüssigen Zustande.

Zur Darstellung des reinen Baryts oder Aetzbaryts (*Barytum purum* s. *causticum*) auf die schnellste Art, verfahre man wie folgt: Ein oder mehrere solcher Töpfchen von gewöhnlichem Töpferzeuge, dergleichen man sich zur Einfüllung von Salben, Latwergen und dergleichen in der Receptur oder sonst in den Apotheken bedient, welche 4 bis 6, höchstens 8 Unzen Wasser zu halten fähig sind, fülle man bis zur Hälfte mit dem, durch die a. a. O. angegebene Methode dargestellten reinen salpetersauren Baryt, stelle sie in einen mäfsig stark ziehenden Windofen, ein jegliches auf ein Ziegelstück, und so, dafs noch Raum zum Durchstreichen der Luft bleibt, bedecke ein jedes ebenfalls mit einem saubern Ziegelstück, lege hierauf so viel todte Kohlen auf, dafs solche die Töpfchen nur bis zur Hälfte umgeben, und füge alsdann einige glühende Kohlen zum Anbrennen jener hinzu, indem man dabey zugleich durch verhinderten Luftzug dafür sorgt, dafs das Feuer nur ein sehr langsames Durchwärmen der Töpfchen bewirken könne, weil ohne diese Vorsicht solche gar leicht reifsen, und alsdann den Verlust der beym Glühen flüssigen Masse zur Folge haben könnten. Sind sie allmählig so weit durchwärmt, dafs das salpetersaure Baryt schmilzt und schäumt, so erhalte man sie bey dieser Temperatur so lange, bis dieses Schäumen aufhört und die Masse dicklich wird, alsdann überschütte man sie völlig und vorsichtig mit guten Kohlen, und erhalte das Ganze im starken Rothglühen, so lange sich noch Sauerstoffgas entwickelt, welches leicht dadurch zu erkennen ist, wenn ein in die Töpfchen auf der Oberfläche der glühenden Masse gehaltenes glimmendes Papier schnell und mit einem eigenen Geräusch entflammt wird; erfolgt dieses nicht mehr, so ist es ein Zeichen, dafs die Salpeter-

säure des salpetersauren Baryts verjagt und zerstört, und das Baryt nun rein zugegen sey. Man sammle dieses nun aus den Töpfchen auf die schicklichste Art, und hebe es als reines wasserfreyes Baryt in gut verschlossenen Gefäsen auf. Um aber von seiner völligen Reinheit versichert zu seyn, so zerreibe man es zu Pulver, gebe es in ein sauberes geräumiges Glas, übergiesse es mit 10 Theilen destillirten Wassers, bringe das Ganze darin im Sandbade zum Sieden, und nachdem sich durch ein 8 bis 15 Minuten daurendes Sieden alles Auflösliche aufgelöst hat, so filtrire man noch möglich heifs die Auflösung zur Absonderung von etwas sich gebildet habenden kohlenstoffsauren Baryts, von den Töpfchen sich aufgelöst habenden Erden und Eisenoxyds durch ein Filter in ein anderes erwärmtes Glas, und stelle die Auflösung zur Krystallisation an einem kühlen Orte ruhig bey Seite. Nachdem es einige Tage gestanden, sondere man das krystallisirte Baryt durch ein sauberes Filter von reinem ungeleimten Druckpapier von der Flüssigkeit, presse solches zur schnellen Abtrocknung oft zwischen trocknem Fliespapier, trockne es unter möglichster Abhaltung der Kohlenstoffsäure der atmosphärischen Luft so bald wie möglich; und gebe es schnell in ein sauberes mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehenes Glas. Die von den Barytkrystallen abfiltrirte Flüssigkeit verdunste man in einer Retorte bis zur Hälfte, lasse sie hierauf, wie vorhin gesagt, ruhig erkalten und das Baryt daraus krystallisiren, sondere dieses auf die vorhin angezeigte Weise von der überstehenden und noch anhängenden Feuchtigkeit, und trockne und hebe es wie vorhin auf. Auf dieselbe Weise wird so lange mit der rückständigen Auflösung verfahren, bis sich keine bedeutenden Krystalle von Aetzbaryt mehr ausscheiden lassen. Das erhaltene Baryt ist in diesem Zustande als mit Wasser vereinigtes krystallisirtes Aetzbaryt oder als Barythydrat, wo es gegen die Hälfte seines Gewichts Krystallwasser enthält, anzusehen. Um es im ganz reinen trocknen

wasserfreyen Zustande wieder darzustellen, so darf man es nur in einem silbernen oder platinen Schmelztiegel unter Abhaltung der Luft so lange erhitzen, bis es nach Verlust des Krystallwassers nicht mehr fliesst, und nach dem beym Rothglühen wieder Statt gefundenen Schmelzen erhärtet. Von einem Theile des angewendeten salpetersauren Baryts wird man bey einem vorsichtigen Arbeiten die Hälfte trocknes und eben so viel krystallisirtes Baryt erhalten.

Die Darstellung des Baryts im flüssigen Zustande, oder des Barytwassers (*Aqua Barytae*), wird bewirkt, indem man 1 Theil krystallisirtes Baryt mit 25 Theilen destillirten Wassers bey mässiger Temperatur schüttelt, und die Auflösung in gut zu verschliefsenden gläsernen Fläschchen, wohl gegen den Zutritt der Kohlenstoffsäure der atmosphärischen Luft aufbewahrt. Ueberhaupt ist zu bemerken, dafs bey der ganzen angeführten Arbeit möglichst aller Zutritt der in der atmosphärischen Luft befindlichen Kohlenstoffsäure vermieden werde, weil solcher wegen der grofsen Verwandtschaft des Baryts zur Kohlenstoffsäure gar leicht die Entstehung einer zu grofsen Menge kohlenstoffsauren Baryts zur Folge hat, welches ohnehin nicht ganz zu vermeiden ist.

In einem hessischen Schmelztiegel darf die Zerlegung des salpetersauren Baryts deshalb nicht vorgenommen werden, weil dieser zu porös ist und deshalb beym Schmelzen des salpetersauren Baryts in der Hitze gar leicht einen zu grofsen Verlust desselben bewirken könnte.

§. 174.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des Aetzbaryts auf die vorhin angeführte Weise.

Wenn das salpetersaure Baryt auf die vorhin angeführte Art erhitzt wird, so geht es anfangs in einen dunkelroth glühenden Flufs über. In diesem erhitzten

Zuſtande erleidet ſeine Salpeterſäure eine unvollkommene Zerſetzung, ſo daſs zuerſt der gröſsere Antheil Stickſtoff der Salpeterſäure mit einem geringern Antheil von deren Sauerſtoff verbunden, als ſalpetrige Säure oder Salpetergas in rothen Dämpfen entweicht, und erſt ſpäterhin allmählig immer mehr Sauerſtoff in Verbindung mit immer weniger Stickſtoff ausgeſchieden wird, wo dann endlich das Baryt durch hinlänglich fortgeſetztes Erhitzen völlig davon getrennt wird und rein zurückbleibt. Daſs übrigens die beym Glühen des ſalpeterſauren Baryts ſich bildenden verſchiedenen Verbindungen des Sauerſtoffs mit dem Stickſtoffe ſehr verſchiedene Verwandtſchaften zum Baryt haben müſſen, erhellt daraus, daſs die an Stickſtoff reichſte Verbindung zuerſt und die an Sauerſtoff reichſte zuletzt durchs Glühen das Baryt verläſst.

Die Darſtellung des Baryts im flüſſigen Zuſtande, als Barytwaſſer, iſt bloſs Folge einer einfachen Verwandtſchaft des Waſſers zum Baryt, wovon 25 Theile bey der mittlern Temperatur 1 Theil aufzunehmen fähig ſind.

§. 175.

Beſchreibung der Eigenſchaften des reinen Baryts im trocknen und flüſſigen Zuſtande.

Das reine Baryt oder Aetzbaryt zeichnet ſich im trocknen und flüſſigen Zuſtande durch folgende Eigenſchaften aus: Es iſt im trocknen Zuſtande weiſsgrau oder graulich weiſs, und beſitzt einen, dem Kalke ähnlichen, doch ſtärkern, ſcharfen, ätzenden alkaliſchen Geſchmack. Mit Waſſer benetzt, verhält es ſich auch faſt wie das Aetzkalk und erhitzt ſich mit Geräuſch, verdichtet das Waſſer und verhärtet ſich mit demſelben ſo, daſs es damit eine feſte Maſſe bildet; jedoch zerfällt es mit wenigem Waſſer zu einem feinen Pulver. Mit vielem kalten Waſſer übergoſſen, löſet dieſes den 25ſten Theil von dem, was es beträgt, davon auf; aber in

heifsem Waſſer iſt es ſo leicht auflöslich, daſs es ſchon in ſeinem eignen Kryſtallwaſſer in der Hitze auflöslich iſt. Aus der heifsen Auflöſung ſondert es ſich nach dem Grade der Sättigung derſelben und nach der Stärke der Abkühlung in durchſichtigen, federartigen oder ſpiefsigen, auch bey ſehr allmähligem Verdunſten in ſchönen prismatiſchen Kryſtallen aus. In dieſem kryſtalliſirten Zuſtande enthält es gegen die Hälfte Kryſtallwaſſer, welches es durchs Ausſetzen an die warme Luft gröſstentheils verliert und dabey undurchſichtig wird. Nach dem Verluſte des Kryſtallwaſſers geht das reine kryſtalliſirte Baryt im ſilbernen oder eiſernen Schmelztiegel bey dunkler Rothglühhitze in feurigen Fluſs über, erſtarrt beym Erkalten zu einer dichten auf dem Bruche ebenen Maſſe, die bey ſtarker Weifsglühhitze nach Verluſt noch eines Antheils Waſſer die Eigenſchaft, glühend zu ſchmelzen, ganz verliert. Daſſelbe erfolgt beym Schmelzen des Baryts in irdenen Gefäſsen aus Alaun- oder Kieſelerde, wobey es dieſe auflöſt. Es zieht ſchneller als das Kalk die Kohlenſtofffäure der Luft an und zerfällt dadurch zu einem weifsen Pulver. Eben ſo verhält ſich das Barytwaſſer dem Kalkwaſſer gleich gegen die Kohlenſtofffäure, und kommt auch in vielen der übrigen Eigenſchaften mit dieſem überein.

Zu der Schwefelſäure zeigt es die gröſste Verwandtſchaft und bildet damit das in Waſſer unauflösliche ſchwefelſaure Baryt (Schwerſpath). Es bildet mit den Säuren eine Reihe eigener Salze, in welcher ſich vorzüglich noch das ſalzſaure Baryt durch Geſtalt und ſonſtige Eigenſchaften auszeichnet. Uebrigens beſitzt das Baryt auch noch die übrigen, den andern Alkalien zukommenden, im 160. §. unter 1. 2. 3. 4 und 5. angeführten, Eigenſchaften mehr oder weniger; jedoch bildet es mit den fetten Oelen in Waſſer faſt unauflösliche Seifen. Nach Davy enthält das reine waſſerfreye Baryt in 100 Theilen 89,7 Baryum (Barytmetall), und 10,3 Sauerſtoff.

§. 176.

§. 176.

Prüfung des Aetzbaryts auf mögliche Verunreinigungen.

Mögliche Verunreinigungen des reinen sowohl trocknen als flüssigen Baryts dürften wohl nur die beym Kalk angegebenen seyn, und auch die Prüfung auf dieselben auf gleiche Weise angestellt werden; wenn nicht etwa der Fall einträte, dass man es mit einem vorgeblichen Baryt zu thun hätte, das blosses Kalk wäre. Eine solche Verunreinigung oder Verfälschung würde sich, ausser durch die Vergleichung seiner Eigenschaften mit den im vorigen Paragraph angegebenen des reinen Baryts, durchs Auflösen desselben in Salzsäure, Abrauchen der erhaltenen Flüssigkeit zur Trockne in einem porcellanenen Schälchen, und durch einige Stunden Ausstellen an die Luft entdecken lassen. Denn ist es wirklich Kalk, so wird die trockne Salzmasse schnell und mit der Zeit vollkommen zerfliessen; war es aber reiner Baryt, so wird sie trocken bleiben.

e) Vom Ammonium im flüssigen Zustande.

(Flüssiges ätzendes Ammonium. Aetzammoniumflüssigkeit. Aetzammonium. Ammoniak. Flüchtiges caustisches Alkali oder Laugensalz. Mit Kalk bereiteter Salmiakgeist u. s. f. *Ammonium liquidum. Ammonium liquidum causticum. Liquor ammonii caustici. Ammoniacum. Spiritus salis ammoniaci cum calce viva paratus. Sal alcali volatile. Alcali fluor* le Sage.)

§. 177.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Obschon das Ammonium im unreinen mit Kohlenstoffsäure verbundenen Zustande bereits von Basilius Valentinus im 15ten Jahrhundert gekannt wurde, so scheint es doch erst Black 1756 in einem flüssigen

Zuſtande durch Aetzkalk dargeſtellt und von jenem unterſchieden zu haben. Späterhin waren viele Scheidekünſtler bemüht, das Verfahren, es zu bereiten, zu verbeſſern. Unter dieſen haben ſich folgende ausgezeichnet: Meyer, Göttling, Wiegleb, Gren, Hahnemann, le Sage, Woulfe, Bergmann, Boerhave, Demachy, Maquer, Rouelle, Hermbſtädt, Hagen, van Mons, Dörfurth, Trommsdorff, Dingeler, Weſtrumb; von welchen Göttling, Wiegleb, van Mons, Dörfurth, Dingeler und Weſtrumb das Meiſte zur Feſtſetzung eines richtigen und einfachen Verfahrens, das flüſſige Aetzammonium zu gewinnen, beytrugen.

Göttling ſuchte 1780, den bey der Deſtillation des Aetzammoniums ſich bildenden ſchwer auflöslichen, und daher mühſam und gröſstentheils mit Verluſt des Deſtillirgefäſses aus ſolchem zu ſchaffenden Kalkrückſtand durch Zuſatz eines Antheils Potaſche beym Deſtilliren auflöslicher und dadurch die Arbeit und das Reinigen der Retorte bequem zu machen; verlieſs jedoch dieſe Methode wieder, weil er bemerkte, daſs das dadurch erhaltene Ammonium ſehr oft kohlenſtofffauer war.

M. ſ. deſſen Almanach 1781. S. 145.

Wiegleb ſuchte 1781 denſelben Zweck durch Zuſatz von Kochſalz zu erreichen, und verbeſſerte auſserdem dieſe Arbeit dadurch, daſs er das zum Zerlegen des ſalzſauren Ammoniums beſtimmte Aetzkalk vorher mit Waſſer löſchte und breyförmig zumiſchte, wodurch er den Zweck einer leichtern, gefahrloſern und mit weniger Verluſt verknüpften Arbeit erreichte.

M. ſ. deſſen Handbuch der allgemeinen Chemie, II. 508. 1781, und die Anmerkung zu Demachy's Laborant, II. 66, und deſſen mit Schlegel bearbeitetes deutſches Apothekerbuch, II. 575.

Göttling ſchlug 1793 noch ein anderes neues Verfahren als das beſte, das flüſſige Aetzammonium zu

gewinnen, und die dabey Statt findenden gewöhnlichen Unbequemlichkeiten, als das Zerſprengen des Lutums, den dadurch Statt findenden Verluſt von Ammonium und das mit Gefahr des Verluſtes des Deſtillirgefäſses verknüpfte Erhärten des Rückſtandes in demſelben zu vermeiden, vor, deſſen Weſentlichſtes darin beſtand, ein Gemenge aus 1 Theile ſalzſauren Ammoniums und 2 Theilen fein gepülverten Aetzkalks ohne Zuſatz von Flüſſigkeit in einer Retorte zu erhitzen, und das dadurch ſich gasförmig entwickelnde Ammonium vermittelſt einer in die Oeffnung der Retorte gekütteten Glasröhre in eine, in einer andern tubulirten Retorte befindliche und beſtimmte Menge Waſſer durch den Tubulus zu leiten, dadurch zu flüſſigem Aetzammonium zu verdichten, und das Zurücktreten der Flüſſigkeit durch eine Sicherheitsröhre zu verhindern. Da aber dieſes Verfahren theils ſelbſt zu wenig vortheilhaft, und der dazu nöthige Apparat zu zuſammengeſetzt war, als daſs ſich deſſelben ein jeder Apotheker hätte bedienen können; ſo fand dieſe Methode bald darauf keinen Beyfall mehr, obſchon ſie gleich anfangs von einigen Chemikern mit Beyfall aufgenommen wurde.

M. ſ. hierüber deſſen Almanach für Apotheker 1793. S. 188, und deſſen praktiſche Vortheile und Verbeſſerungen pharmaceutiſch-chemiſcher Operationen, 2te Sammlung S. 38 u. f.

Auch van Mons erklärte 1794 das Verfahren Göttling's für unpraktiſch, und hielt dafür, daſs ſich auf dem angegebenen Wege nur wenig Ammoniumgas mit dem Waſſer in Verbindung bringen laſſe, und ſchlug unter andern wieder, wie früher Meyer und andere nach ihm vorgeſchlagen hatten, Aetzkali zur Zerlegung des ſalzſauren Ammoniums vor, in der Abſicht, dadurch das Herausſchaffen des Rückſtandes in den Deſtillirgefäſsen zu erleichtern.

Unter den übrigen, zur Verbeſſerung der bis dahin gebräuchlichen Methode, das flüſſige Aetzammonium zu bereiten, vorgeſchlagenen Veränderungen, war aber

nur der Vorſchlag praktiſch, zu Folge deſſen der Schnabel des aufgekütteten tubulirten Helmes bis in das in der Vorlage, zur Bewirkung der ſchnellern Verdichtung des Ammoniumgaſes, befindliche Waſſer geleitet werden ſollte, worauf er wahrſcheinlich durch Göttling's Verfahren in dieſer Hinſicht geleitet war.

M. ſ. hierüber von Crell's chemiſche Annalen 1794. II. 134.

Weſtrumb verbeſſerte 1798 das Verfahren, das flüſſige Aetzammonium darzuſtellen, beſonders dadurch, daſs er die Menge des zur Zerſetzung des Salmiaks nöthigen Kalks ſehr verminderte, und auf $1\frac{1}{2}$ Theil in 8 Theilen Waſſer gelöſten Salmiak nur 2 Theile pulveriſirtes gelöſchtes Kalk zuzuſetzen und davon 3 bis $3\frac{1}{2}$ Theile flüſſiges Aetzammonium abzudeſtilliren vorſchrieb.

M. ſ. deſſen Handbuch der Apothekerkunſt S. 658.

Dingeler zu Augsburg machte 1801 zuerſt ein Verfahren bekannt, deſſen ſich, was die Anwendung des Apparats anbelangt, ſchon ſehr lange viele Apotheker bedienten. Es beſteht vorzüglich darin: $3\frac{1}{2}$ Theile Kalk in einer kupfernen Blaſe mit 10 Theilen Waſſer zu löſchen, hierauf 2 Theile Salmiak hinzuzuſetzen, alsdann nach aufgekütteten zinnernen Helm das Ammonium zu entwickeln, und ſolches durch die zinnerne Kühlfaſsröhre in die mit etwas Waſſer verſehene Vorlage, aber nicht unmittelbar ins Waſſer ſelbſt, ſo lange zu treiben, bis letztere 6 Theile der ganzen Maſſe enthält.

M. ſ. deſſen phyſiſch-chemiſche Erfahrungen in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, IX. 2 St. 75—77.

Endlich theilte auch Bucholz 1803 ſein verbeſſertes-einfaches Verfahren, das flüſſige Aetzammonium darzuſtellen, mit, welchem zu Folge unter andern nicht nur der Zuſatz von Aetzkalk nach Anleitung einer Berechnung mit Zugrundelegung des Beſtandtheileverhältniſſes des ſalzſauren Ammoniums und des ſalzſauren

Kalks noch mehr bedeutend vermindert, sondern auch Wasser vorzuschlagen, und den Helmschnabel und durch diesen das entwickelte Ammonium unmittelbar in solches zu führen, vorgeschrieben wurde. Ein Verfahren, das, da es das beste und praktische unter den bis jetzt bekannten zu seyn scheint, daher auch unten weitläufig angeführt worden ist.

M. s. dessen Almanach für Scheidekünstler und Apotheker für 1803. S. 20 und 28.

Dörfurth, der sich dieses Verfahrens schon früher, jedoch mit Ausnahme des richtigen Verhältnisses des Kalkzusatzes will bedient haben, machte es indessen erst 1804, folglich später als Bucholz bekannt.

M. s. dessen neues deutsches Apothekerbuch 3ter Theil, 3te Abtheilung S. 1190.

Die Verfasser der besten deutschen Pharmacopoe, der *Pharmacopoea borussica*, sind auf halbem Wege stehn geblieben, und haben blos etwas Wasser zur Beförderung der Verdichtung des Ammoniumgases vorzuschlagen, aber die Hineinleitung des Ammoniums in das Wasser selbst nicht angerathen.

M. s. d. *Pharmacopoea borussica* 1804. den Artik. *Liquor ammonii caustici.*

§. 178.

Beste und vortheilhafteste Bereitungsart der Aetzammoniumflüssigkeit.

Die beste Bereitungsart des flüssigen Aetzammoniums oder der Aetzammoniumflüssigkeit (*Ammonium causticum* s. *purum liquidum*, *Liquor ammonii caustici* s. *puri*) ist nach der Bucholzischen Festsetzung, wie folgt:

Man lösche 16 Theile (16 Unzen) gewöhnliches gut gebranntes Kalk, das die §. 170. angegebenen Beschaffenheiten hat, in einem schicklichen irdenen oder hölzernen Gefäse zu einem dünnen flüssigen Breye; ist solcher

erkaltet, ſo gebe man ihn in einen ſo geräumigen im Sandbade befindlichen Kolben, daſs derſelbe nicht über die Hälfte, höchſtens $\frac{2}{3}$ von den darin zu behandelnden Materien angefüllt werde; ſetze alsdann 16 Theile (16 Unzen) grob gepulvertes ſalzſaures Ammonium (Salmiak) hinzu, kütte einen mit einem langen, oder durch eine wohl angeküttete Glasröhre verlängerten Schnabel verſehenen Helm auf das genaueſte durch einen aus Mehlkleiſter, Mehl und gebranntem Gyps verfertigten Kütt an, und binde ſolchen auf eine ſchickliche Weiſe, um einem durch die Ausdehnung des Ammoniumgaſes in etwas möglichen Herabtreiben des Helmes zu begegnen, mit Bindfaden an den Kolben, oder an die Henkel der Sandkapelle, oder auf ſonſt eine andere Art an. Jetzt führe man den Schnabel oder die Röhre des Helmes in eine geräumige gläſerne, am beſten etwas cylindriſche Vorlage, in deren Ermangelung ein Kolben oder ein anderes gläſernes Geſchirr dienen kann, in welchem ſich 24 Theile (24 Unzen) deſtillirtes Waſſer befinden, ſo hinein, daſs die Mündung des Helmſchnabels in die unterſte Schicht des vorgeſchlagenen Waſſers tauche, lege die Vorlage in ein Gefäſs mit etwas kaltem Waſſer, und umwickele die Fugen zwiſchen der Helmröhre und der Vorlage zur Abhaltung von Staub und Schmutz mit etwas Papier. Hierauf lege man endlich einige wenige glühende Kohlen zum allmähligen Durchwärmen der in dem Kolben enthaltenen Materien unter, verſtärke die Hitze behutſam bis zu dem Punkte, bey welchem die Entwickelung von Ammoniumgas lebhaft Statt findet, und verfahre damit ſo lange, bis das Ammonium aufhört, lebhaft gasförmig überzugehen; worauf das Feuer allmählig etwas mehr zu verſtärken, und bey gleicher Temperatur zu erhalten iſt, bis das Uebergegangene 48 Theile beträgt. Um dieſen Zeitpunkt genauer wiſſen zu können, ſo iſt es gut, die Vorlage vorher mit 48 Theilen (Unzen) Waſſer anzufüllen, und in eben der geneigten Lage, in welcher ſie hernach zu liegen

kommt, den höchsten Punkt des Wasserstandes durch ein Streifchen Wachs oder Baumwachs genau zu bezeichnen.

Auf diese Art kann man mit grosser Bequemlichkeit und ohne Furcht vor Sprengung der Gefäse, durch das zuerst übergehende Ammoniumgas 48 Theile der besten Aetzammoniumflüssigkeit in kurzer Zeit erhalten. Sollte die, nach dem Abnehmen der mit dem erhaltenen Destillate gefüllten Vorlage, noch übergehende Flüssigkeit bedeutend ammonialisch riechen, so kann man die Destillation noch einige Zeit fortsetzen, und das erhaltene Destillat abgesondert von dem ersten zu einem andern Behufe aufheben. Zu einem vollkommenen Gelingen dieser Arbeit gehört vorzüglich noch die Anwendung von folgenden Vorsichtsregeln:

Das Feuer darf anfangs, so lange nicht der gröste Theil des Ammoniums mit Behutsamkeit gasförmig in das vorgeschlagene Wasser übergetrieben ist, ja nicht zu jähe verstärkt werden; weil 1) das Destillirgefäs sehr leicht zerreissen; und 2) das dadurch plötzlich auf einmahl erfolgen könnende Entwickeln einer zu grosen Menge Ammoniumgas, das Aufschäumen und endlich selbst Uebersteigen der ganzen im Kolben befindlichen Materie, oder wenigstens eines grosen Theils derselben, bewirken könnte. Ist aber das Ammoniumgas durch behutsames Erwärmen gröstentheils übergetrieben, so kann alsdann das Feuer allmählig ohne die geringste Furcht lebhaft verstärkt werden.

Ferner mus man darauf sehen, dafs die Destillation ununterbrochen fortgehe, und wenn sie auf die angegebene Art vollendet worden ist, noch vor dem Erkalten des Destillirapparats der Helmschnabel über die Oberfläche der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit herausgezogen werde; welches man auch um mehrerer Sicherheit willen schon thun kann, wenn bey lebhaftem Destilliren kein Ammonium gasförmig mehr übergeht. Ohne Anwendung dieser Vorsicht könnte gar leicht der

Fall eintreten, dafs durch Einsaugung des die Räume des Destillirkolbens, des Helms und der Röhre ausfüllenden Ammoniumgases von der Flüssigkeit in der Vorlage und in dem Kolben beym Erkalten ein leerer Raum entstünde, und dadurch ein Zurücktreten des Destillats in den Destillirapparat durch den einseitigen Druck der Atmosphäre und dadurch, vermöge eines zu schnellen Abkühlens, ein Zertrümmern desselben veranlassen würde.

Zu bemerken ist es übrigens, dafs, falls man sich eine Aetzammoniumflüssigkeit zum blofsen äufserlichen Gebrauch, etwa zu Linimenten und dergleichen, wobey es auf die Beymischung einer Spur von Zinnoxyde nicht ankommt, bereiten wollte, man sich auch mit noch gröfserm Vortheile einer mit einem guten, von englischem Zinne verfertigten Helme und einer eben so beschaffenen gehörig langen Kühlfafsröhre versehenen kupfernen Blase bedienen könne. Bey der Anwendung derselben ist ebenfalls wie vorhin zu verfahren; nur kann das dazu nöthige gebrannte Kalk unmittelbar in der Blase gelöscht, und, damit der Helm nicht durch die Ausdehnung des sich entwickelnden Ammoniumgases herabgetrieben werde, ein 20 bis 30 Pfund schweres Gewicht auf ihn gelegt werden.

Bey dem angegebenen Verhältnisse vom Kalk läfst sich die Reinigung des Gefäfses vom Rückstande der Destillation des Aetzammoniums ohne irgend einen andern salzigen Zusatz bey der Destillation sehr leicht und bequem bewirken; weil dieser, aufser etwas wenigem überschüssigen Kalke, leicht auflösliches salzsaures Kalk ist.

§. 179.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des flüssigen Aetzammoniums.

Der Vorgang bey der Bereitung der Aetzammoniumflüssigkeit ist folgender: Schon durch das blofse

Reiben eines Gemenges von Aetzkalk und salzsaurem Ammonium, noch mehr aber durch Erhitzung und zwar im Verhältnisse des Grades der Erhitzung und der dadurch vermehrten Berührung jener Stoffe, erfolgt durch die Anziehung der Salzsäure des salzsauren Ammoniums durch das Aetzkalk, die sich beide dabey zum salzsauren Kalke vereinigen, eine Zerlegung des salzsauren Ammoniums und Entwickelung des Ammoniums und zwar in Gasgestalt. Ungleich lebhafter und bey ungleich geringerer Hitze ist jedoch diese Zerlegung des salzsauren Ammoniums beym Zusatz eines Antheils Wasser; denn durch dieses wird das salzsaure Ammonium in aufgelösten Zustand versetzt, und weit inniger und schneller dadurch mit dem Aetzkalk in Berührung gebracht; folglich weit schneller und vollständiger zerlegt. Bey der vorhin angegebenen Menge Wasser, geht nach der Erwärmung des Gemenges anfangs der gröfste Theil Aetzammonium gasförmig über, weil das Wasser die ganze entwickelte Menge desselben in der Hitze, die das Ammonium gasförmig ausdehnt, nicht aufgelöst halten kann; wird dieses, wie es der Fall bey dem oben angegebenen Verfahren ist, in das vorgeschlagene kalte Wasser getrieben; so wird es schnell zum flüssigen Aetzammonium verdichtet. So wie im Fortgang der Arbeit bey gleicher Erhitzung die Menge des Aetzammoniums sich vermindert, so geht immer weniger Aetzammonium gasförmig über, und endlich tritt ein Zeitpunkt ein, wo flüssiges nebst gasförmigem und später blofs flüssiges immer schwächer werdendes Aetzammonium übergeht, in dem Verhältnisse, in welchem sich die Menge des gasförmigen durch den Einfluss der Hitze vermindert, und die des Wassers vermehrt. Der steigenden Verwandtschaftsäufserung des Wassers zu einer geringen Menge reinem Aetzammonium ist es zuzuschreiben, dafs das Wasser beym Destilliren noch damit vereinigt bleibt.

Am Ende der Destillation bleibt salzsaures Kalk mit Ueberschufs von etwas Kalk zurück. War der Kalkzu-

satz zu grofs, so bildet sich eine eigene Verbindung des salzsauren Kalks mit Ueberschufs an Kalk, die sich besonders bey wenigem gegenwärtigen Wasser erhärtet, und dadurch die Reinigung, besonders der Glasgefäfse, so schwierig macht; welcher Fall bey dem vorher angegebenen richtigen Verhältnisse nicht leicht eintreten kann. Der genannte Kalkrückstand wird aufgehoben und gereinigt zu mancherley chemischen Zwecken angewendet; vorzüglich zur Bereitung eines absoluten Alkohols und eines wasser- und weingeistfreyen Schwefeläthers und dergl.

Es versteht sich von selbst, dafs, wenn man in einer kupfernen Blase gearbeitet hat, man, wenn es nöthig, auf einen möglichen Kupfergehalt des rückständigen salzsauren Kalks zu sehen hat.

§. 180.

Beschreibung der Eigenschaften des Aetzammoniums im gasförmigen und flüssigen Zustande.

Die Basis des flüssigen Aetzammoniums, das reine Ammonium, welches durch Zerlegung des salzsauren Ammoniums vermittelst des Kalks ohne Zusatz von Wasser gewonnen wird, ist ein farbenloses, völlig durchsichtiges und unsichtbares gasförmiges Flüssiges, Ammoniumgas (*Gas ammonii*) genannt. Das Ammonium hat sowohl im gasförmigen wie im flüssigen Zustande einen scharfen alkalischen Geschmack, und einen sehr durchdringenden urinösen erstickenden Geruch. Es besitzt eine geringere Aetzbarkeit, wie die übrigen alkalischen Stoffe: zerfrifst und löst daher thierische Stoffe nicht so leicht auf wie jene. Fette Oele verdichtet das flüssige Aetzammonium beym Umschütteln schnell zu einem weifsen, undurchsichtigen, schmierigen, seifenartigen Gemische, das unter dem Namen flüchtiges Liniment (*Linimentum volatile*) bekannt ist. Das Curcumäpapier wird dadurch braun ge-

färbt, erlangt aber nach dem Verflüchtigen des Ammoniums ſeine gelbe Farbe wieder. Das ſpecifiſche Gewicht des gasförmigen Ammoniums iſt beynahe nur halb ſo ſchwer wie das der atmoſphäriſchen Luft: 100 Cubikzoll davon wiegen bey 55 Grad Fahrenheit und 30 Zoll Barometerſtand 18,05 Gran. Das gasförmige Ammonium tödtet diejenigen Thiere, welche es einathmen, geſchweige denn, daſs es zum Athmen dienen ſollte. Auch verlöſchen brennende Stoffe darin, und es ſelbſt iſt nicht brennbar. Mit Sauerſtoffgas oder atmoſphäriſchem Gas gemengt und zuvor etwas erhitzt, läſst es ſich durch einen flammenden Körper entzünden, beſonders iſt dieſe Entzündung mit Verpuffen begleitet, wenn das Gemenge durch glühende Röhren getrieben wird, wobey ſich die Beſtandtheile des Gemiſches zu Waſſer und oft etwas Salpeterſäure vereinigen, und ein Theil Stickſtoff oder Salpeterſtoff gasförmig austritt. Beym Durchgang durch glühende gläſerne oder porcellanene Röhren, die mit Dräthen von Eiſen, Kupfer, Gold, Silber oder Platin angefüllt ſind, wird es in Stickſtoffgas und Waſſerſtoffgas verwandelt. Daſſelbe erfolgt, wenn man einen elektriſchen Funken durchſchlagen läſst. Wird das Ammonium im kohlenſtofffauren Zuſtande oder geſättigt mit einer Säure etwas befeuchtet mit einem Queckſilberkügelchen in einem porcellanenen oder gläſernen Schälchen in den Kreis der galvaniſchen Säule gebracht, ſo entſteht ein Amalgam in baumförmigen Gruppirungen, welches jedoch nur ſo lange beſteht, als es im Kreiſe der elektriſchen Säule befindlich iſt; wird es auſser dieſer Verbindung geſetzt, ſo geht der mit dem Queckſilber verbundene metalliſche Stoff nach und nach wieder in den Zuſtand des Ammoniums über. Die Meinung der Chemiker über die Natur des hier entſtehenden Metalls ſind bis jetzt noch ſehr von einander abweichend, doch iſt die wahrſcheinlichſte diejenige, welche annimmt, daſs die Beſtandtheile des Ammoniums unter Vermittlung der Elektricität in den

metallischen Zustand übergehen oder dass das Ammonium reducirt wird. Ueber glühende Kohlen getrieben, wird das Ammonium in Blausäure verwandelt. Der Schwefel löst das gasförmige Ammonium nur unter gewissen Umständen auf, wenn es mit demselben in dampfförmigen Zustande oder im Momente der Entwickelung in Berührung kommt; im flüssigen Zustande zeigt es keine bedeutende Wirkung darauf; im ersten Falle bildet es damit eine ganz eigene, aus Schwefel, Wasserstoff und Ammonium bestehende, unter dem Namen Schwefelammonium, Wasserstoffschwefelammonium bekannte Verbindung. Das gasförmige Ammonium wird vom Wasser sehr stark eingesogen, und daraus entspringt, auf die oben §. 178. angeführte Art, das flüssige Ammonium. Je kälter das Wasser ist, desto schneller und desto mehr nimmt es Ammonium auf, und zwar immer unter beträchtlicher Erhitzung; weshalb auch Eis in dem gasförmigen Ammonium schnell schmilzt. Durch die Verbindung mit demselben verliert das Wasser an seinem specifischen Gewichte. Nach Davy soll das Wasser bey 62° Fahrenheit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts bis zur völligen Sättigung aufnehmen, und dadurch fast um die Hälfte seines anfänglichen Umfangs ausgedehnt werden. Das flüssige Ammonium, einer Temperatur von 30 — 35° Reaumur unter dem Gefrierpunkte ausgesetzt, krystallisirt in federartigen Krystallen; bey einer plötzlichen Erkältung von 39° Reaumur unter dem Gefrierpunkte hingegen gefriert es zu einer weissen durchscheinenden Masse; aber einer Temperatur von 46° Reaumur über dem Gefrierpunkte ausgesetzt, entwickelt sich das Ammonium gasförmig daraus, bis auf einen geringen Antheil, der durch die steigende Verwandtschaft des Wassers zu dem sich vermindernden Ammonium zurückgehalten wird, bis zu 80° Reaumur, wobey das Wasser selbst siedet. Durch Chlorin (oxydirte Salzsäure) wird das Ammonium sowohl im flüssigen als gasförmigen Zustande zersetzt; beym Vermischen im gasförmigen Zu-

ſtande beider findet ein mit rother Flamme begleitetes Verpuffen Statt. Uebrigens treten die Beſtandtheile beider zu Waſſer, Salpeterſtoffgas und ſalzſaurem Ammonium zuſammen. Salzſaures Gas, flusſaures Gas und die übrigen dampfförmigen oder gasförmigen Säuren mit dem Ammoniumgas in Berührung gebracht, verdichten ſich zu weiſsen Nebeln und endlich zu feſten Salzen; daſſelbe erfolgt, wenn der Oberfläche des flüſſigen Ammoniums, zum Verdunſten oder Ausdehnen geneigte Säuren, als Salzſäure, Salpeterſäure, Eſſigſäure und dergl. genähert werden, und es bilden ſich dabey ebenfalls häufige Nebel oder weiſse Dämpfe. Mit den Säuren vereinigt ſich das Ammonium zu einer Reihe eigenthümlicher Salze, unter welchen ſich einige, vorzüglich das ſalzſaure, bernſteinſaure und eſſigſaure Ammonium, durch die Eigenſchaft unzerſetzt zu ſublimiren auszeichnen. Vor den übrigen Alkalien zeichnet ſich das Ammonium auch durch ſeine geringe Verwandtſchaft zur Kohlenſtofffäure aus. Dieſe iſt ſo geringe, daſs nicht nur das flüſſige Aetzammonium, einer an Kohlenſtofffäure reichen atmoſphäriſchen Luft viele Monate lang ausgeſetzt, nichts davon aufnimmt; ſondern auch das kohlenſtofffaure Ammonium beym Deſtilliren über Kali, Natron ſelbſt dieſem ſeine Kohlenſtofffäure abtritt. Das flüſſige Ammonium löſt beſonders leicht, leichter als die übrigen Alkalien, verſchiedene Metalloxyde, zum Beyſpiel das Kupfer-, Nickel- und Kobaldoxyd, dieſes mit röthlicher oder violetter und jene mit blauer Farbe auf. Von einigen Metalloxyden erleidet es aber auch eine Zerſetzung, ſowohl im flüſſigen als gasförmigen Zuſtande, vorzüglich von dem braunen und rothen Bleyoxyde, dem rothen Queckſilberoxyde und den Silberoxyden. Alaunerde löſt es nur in ſehr geringer Menge und die Kieſelerde gar nicht auf. Nach den Unterſuchungen vieler Chemiker iſt es aus 80 Theilen Salpeterſtoff oder Stickſtoff und 20 Theilen Waſſerſtoff in 100 Theilen zuſammengeſetzt. Nach Berzelius Hy-

pothese hingegen sieht dieser Chemiker das reine Ammonium als aus 35,121 Nitrium (Basis des Stickstoffs), 18,475 Wasserstoff und 46,4 Sauerstoff zusammengesetzt an.

Das flüssige Aetzammonium ist die Grundlage mehrerer durch Mischung bereiteten Medicamente. So entsteht aus der Vermischung von 24 Theilen Weinalkohol, 6 Theilen flüssigem Aetzammonium und 1 Theil Aniesöl nach der Vorschrift der *Pharmacopoea borussica* der *Liquor ammonii anisatus* (*Spiritus salis ammoniaci anisatus*), und aus der Mischung von 2 Theilen Weinalkohol und 1 Theil flüssigem Aetzammonium nach dieser Pharmacopoe der *Liquor ammonii vinosus* (*Spiritus salis ammoniaci vinosus*); anderer ähnlichen Mischungen der Vorzeit, die zum Theil jetzt ganz veraltet sind, nicht zu gedenken.

§. 181.

Prüfung des flüssigen Aetzammoniums auf mögliche Verunreinigungen.

Als mögliche Verunreinigungen des flüssigen Aetzammoniums können folgende angesehen werden: 1) die durch Kohlenstoffsäure, wenn kein reines Aetzkalk, sondern vielleicht nur Potasche zur Entwickelung des Ammoniums angewendet worden war; 2) die durch salzsaures Kalk, wenn etwa etwas der Masse in die Vorlage übergestiegen war; 3) die durch Zinnoxyd, wenn das Aetzammonium aus einer Destillirblase mit zinnernem Helm und Kühlfasröhre übergetrieben ist; 4) die durch schwefelsaures Kalk, wenn gemeines gypshaltiges Wasser anstatt des destillirten vorgeschlagen wurde; 5) endlich durch eine überschüssige Menge Wasser, wenn entweder zu viel Wasser vorgeschlagen, oder die Entwickelung des Ammoniums zu stürmisch oder sonst unregelmäsig veranstaltet wurde, wobey der gröste Theil des Ammoniums gasförmig entwich.

Die erſte Verunreinigung, die durch Kohlenſtoffſäure, wird folgender Maaſsen zu entdecken ſeyn: Man vermiſche etwas des zu prüfenden Ammoniums mit Kalk oder Barytwaſſer in einem verſchloſſenen Gefäſse; bey der geringſten Menge beym Ammonium gegenwärtiger Kohlenſtofffäure, wird eine Trübung entſtehen, die im Verhältniſs der Gröſse der Beymiſchung Statt findet, da gegentheils reine Aetzammoniumflüſſigkeit beym Zuſatz jener alkaliſchen Flüſſigkeiten völlig ungetrübt bleibt. Sollte vielleicht das Ammonium gar durch bloſses Potaſchenkali ausgetrieben worden ſeyn; ſo wird das durchs Vermiſchen mit Salzſäure entſtehende Aufbrauſen dieſen Zuſtand anzeigen.

Die zweyte Verunreinigung, die durch ſalzſaures Kalk, wird man folgender Maaſsen entdecken können: Man neutraliſire eine Portion des zu prüfenden Ammoniums mit reiner von Salzſäure völlig freyer Salpeter- oder Eſſigſäure, theile die Miſchung in 2 Theile, ſetze zu dem einen Theile einige Tropfen Ammonium, bis ſolches in der Flüſſigkeit hervorſticht und zu dem andern etwas von der zur Neutraliſirung verwendeten Säure, bis etwas Säure überſchüſſig zugegen iſt, und füge zu dem einen mit Ammonium überſetzten etwas einer Auflöſung von ſauerkleeſaurem Ammonium oder Natron und zu dem andern etwas einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Silber. Der im erſten Falle entſtehende Niederſchlag wird die Gegenwart von Kalk, und der im zweyten Falle ſich zeigende flockige, geronnener Milch ähnliche, die Gegenwart von Salzſäure darthun, und ſich aus dem Mehr oder Weniger des Niederſchlages auf die Gröſse der Beymiſchung von ſalzſaurem Kalk ſchlieſsen laſſen.

Die dritte Verunreinigung, die durch Zinnoxyd, läſst ſich folgender Maaſsen darthun: Man neutraliſire etwas einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen Ammoniums mit Salzſäure in Ueberſchuſs, und ſetze etwas Waſſerſtofffchwefelammonium hinzu; ein ſich allmählig zeigender bräunlicher Niederſchlag giebt die Beymi-

ſchung von Zinnoxyd zu erkennen, da hingegen ein weiſser oder gelblicher Niederſchlag von Schwefel für die Abweſenheit deſſelben ſpricht.

Die vierte Verunreinigung, die durch ſchwefelſaures Kalk, wird ſich folgender Maaſsen darthun laſſen: Man verſetze etwas eines, einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen Ammoniums mit Salzſäure bis faſt zur Sättigung, ſo daſs noch ein Ueberſchuſs von Ammonium bleibt; hierauf miſche man zu der einen Hälfte etwas aufgelöſtes ſalzſaures Baryt, und zu der andern etwas aufgelöſtes ſauerkleeſaures Natron. Der im erſten Falle entſtehende Niederſchlag deutet auf Schwefelſäure und der im zweyten Falle auf die Gegenwart von Kalk. Bleibt aber alles klar, ſo iſt gegentheils das Ammonium frey von dieſer Verunreinigung.

Die fünfte Verunreinigung, die durch eine groſse Menge Waſſer, läſst ſich ſchon aus einem bedeutend ſchwachen Geruch eines ſolchen Ammoniums, ferner aus der Unfähigkeit deſſelben, mit fetten Oelen ein ſteifes weiſses Gemiſch zu machen, noch mehr aber aus ſeiner verhältniſsmäſsig geringern Fähigkeit eine Menge einer beliebigen Säure zu ſättigen, als die ein gutes ſtarkes Ammonium beſitzt, beurtheilen.

Achte Abtheilung.

Von den sauren oxygenirten Stoffen.

(Säuren. *Acida.*)

A.

Von den Säuren mit einfacher Grundlage.

a) Von der Schwefelsäure.

(Vitriolsäure. Schwefelöl. Vitriolöl. *Acidum sulphuricum. Acidum vitrioli. Oleum sulphuris. Oleum vitrioli.*)

§. 175.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Basilius Valentinus entdeckte die Ausscheidung der Schwefelsäure aus dem Eisenvitriol schon in der ersten Hälfte des 15ten Jahrhunderts.

M. s. dessen Buch: Offenbarung der verborgenen Handgriffe, S. g. h.

Derselbe Schriftsteller scheint auch schon ein unvollständiges Verfahren, die Schwefelsäure aus Schwefel zu bereiten, gewußt zu haben; jedoch hat man darauf, weil es in alchymistischen Ausdrücken und Floskeln versteckt lag, in der Folge nicht Acht gehabt; daher erst ein Paar Jahrhunderte später, die Grundlage zu dem heutigen Verfahren, die Schwefelsäure aus dem Schwefel zu bereiten, entdeckt wurde.

Die Entdeckung der Kunst, den Schwefel durch Zusatz von etwas Salpeter in Schwefelsäure zu verwandeln, wurde von einigen Schriftstellern als schon um

das Jahr 1697 in England geſchehen, doch ohne Beſtimmung des Namens des Erfinders, angegeben.

M. ſ. *The abiſſinian philoſophy confuted, or telluris theoria neither ſacret, nor agreable to reaſon etc. by* Roab St. Clair. London 1697. 12.; ingleichen *Acta eruditorum* von 1698.

Von andern wurde ſie dem noch früher, im Anfange des 17ten Jahrhunderts lebenden holländiſchen Bauer und Naturforſcher Cornelius Drebbel zugeſchrieben.

M. ſ. *the Laboratory laid open dor Doſſie* 1758.

Jedoch wenn auch Drebbel dieſe Kunſt kannte, ſo iſt doch gewiſs, daſs ſie ganz wieder in Vergeſſenheit gerieth, und einer neuen Entdeckung und einer groſsen Verbeſſerung bedurfte, um praktiſch zu werden und um nicht wieder in Vergeſſenheit zu gerathen, und dieſes geſchah nach der wahrſcheinlichſten Nachricht, die wir über dieſen Gegenſtand haben, vom Doctor Vard in England erſt gegen das Ende der erſten Hälfte des 17ten Jahrhunderts.

M. ſ. die engliſche Ueberſetzung von Maquer's Wörterbuch, und die Geſchichte der Chemie u. ſ. f. von Wiegleb (das Jahr 1750.) 1790.

Einige Jahre ſpäter legte Holker zu Rouen in Frankreich eine ähnliche Fabrik an.

Durch verbeſſernde Zuſätze wurde dieſe wichtige Kunſt in England immer vollkommener und endlich zu der Vollkommenheit gebracht, auf der ſie ſich jetzt befindet.

Lange vor der Entdeckung der eigentlichen Schwefelſäure kannte man jedoch ſchon ein Verfahren, durchs Verbrennen des Schwefels unter einer Glasglocke ohne Zuſatz von Salpeter, eine ſaure Flüſſigkeit zu bilden, die man Schwefelgeiſt (*Spiritus ſulphuris per campanam*) nannte. Dollfuſs zeigte 1785, daſs das ſaure flüchtige, leicht kryſtalliſirende Princip der aus dem Ei-

lenvitriol geſchiedenen Schwefelſäure, welches ſchon Bernhardt 1755 entdeckt hatte, von der reinen Schwefelſäure ſehr verſchieden ſey, woraus ſich ſpäterhin der Unterſchied zwiſchen der engliſchen und nordhäuſer Schwefelſäure ergab.

M. ſ. d. chemiſchen Annalen von Crell 1781, Band 1. S. 433 — 441.

Chaptal ſtellte 1789 eine Reihe von Verſuchen an, aus welchen ſich die Nothwendigkeit des Zuſatzes von etwas Salpeter zur Umwandlung des Schwefels in Schwefelſäure abermahls ergab.

M. ſ. *Annales de Chimie* T. II. p. 86, und die chemiſchen Annalen 1790. B. I. S. 548.

1786 machte Weſtrumb ein Verfahren bekannt, ſich durch Rectification eine reine Schwefelſäure auf eine bequemere Art, als vorhin bekannt war, zu bereiten; bemerkte jedoch dabey, daſs die Rectification nur bey kleinen Quantitäten von 1 bis 2 Pfund vorher dazu durch Befreyung von der flüchtigen kryſtalliſirbaren Säure durchs Kochen vorbereiteter Schwefelſäure mit einiger Sicherheit gelänge; dabey führt er aber keinen Unterſchied im Gelingen bey Anwendung der nordhäuſer oder der engliſchen Schwefelſäure an.

M. ſ. deſſen kleine phyſikaliſch-chemiſche Abhandlungen, Band I. S. 149 — 151.

Dieſes Verfahren Weſtrumb's wurde bald allgemein, und eben ſo allgemein auch die Furcht, daſs ſich gröſsere Mengen Schwefelſäure nur mit gröſser Gefahr rectificiren lieſsen, angenommen, bis in den neueſten Zeiten Mehrere dieſe Furcht etwas übertrieben fanden, und mehrere Schriftſteller und unter dieſen vorzüglich Polex 1804 zeigte, daſs ſich Mengen von 6 — 12 Pfunden nordhäuſer Schwefelſäure ganz bequem und ohne Gefahr deſtilliren lieſsen. Nur die Rectification der engliſchen Schwefelſäure fand letzterer bey gröſsen

Mengen ohne Zerſprengung der Retorte nicht ausführbar.

M. ſ. hierüber das Journal der Pharmacie 12ten Bandes 2tes Stück, S. 151 — 157.

Bucholz fand 1807 dieſes Verfahren Polex gegründet und rectificirte ebenfalls Mengen von mehrern Pfunden mit der gröſsten Leichtigkeit.

M. ſ. deſſen Almanach oder Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker 1807, S. 167 — 172.

Aber derſelbe machte auch die Erfahrung, daſs ſich eben ſo gut mehrere Pfunde der engliſchen Schwefelſäure wie die nordhäuſer mit der gröſsten Leichtigkeit und Gefahrloſigkeit deſtilliren laſſen.

M. ſ. deſſen Almanach f. Sch. und Ap. 1810. S. 109 — 111.

§. 183.

Beſchreibung der Bereitung der nordhäuſiſchen und engliſchen Schwefelſäure.

Die Bereitung der nordhäuſer und engliſchen Schwefelſäure (*Acidum ſulphuricum nordhuſienſe et anglicum*) wird zwar nie, oder doch höchſt ſelten von dem eigentlichen Pharmaceuten veranſtaltet, weil dieſe Präparate nicht nur bey weitem wohlfeiler auf eigenen Fabriken bereitet werden, ſondern auch ihre Darſtellung für den Apotheker höchſt ſchwierig iſt; indeſſen da es doch nicht ohne Intereſſe für ihn ſeyn kann, jene Arbeiten wenigſtens hiſtoriſch zu kennen, beſonders da ihre Darſtellung im reinen Zuſtande ſeine Sache iſt, ſo möge auch ſie hier kurz angedeutet ſtehen.

Die nordhäuſer Schwefelſäure (Vitriolöl) wird folgender Maaſsen gewonnen: Natürliches ſchwefelſaures Eiſen (grüner Vitriol, Eiſenvitriol, grünes Kupferwaſſer) wird zuerſt, zur Verjagung des gröſsten Theils ſeines Kryſtallwaſſers, in eiſernen oder irdenen Töpfen bis zur rothen Farbe gebrannt;

hierauf die hierdurch erhaltene rothe Salzmaſſe in groſsen irdenen beſchlagenen Retorten im Reverberirfeuer ſo lange erhitzt, als noch etwas flüſſiges und nebliges übergeht. Hierbey geht anfangs eine ſchwächere Säure über, die man ſonſt Vitriolſpiritus oder Geiſt (*Spiritus vitrioli*) nannte, im Fortgang der Arbeit folgt endlich im rauchenden Zuſtande eine immer concentrirtere Schwefelſäure, das ſo genannte Vitriolöl. Als Rückſtand bleibt eine dunkelbraune Maſſe, die den Namen Colcothar des Vitriols (*Colcothar vitrioli*) oder Todtenkopf des Vitriols (*Caput mortuum vitrioli*) führt und Eiſenoxyd mit einem geringen Hinterhalte von Schwefelſäure iſt.

Die engliſche Schwefelſäure wird folgender Maaſsen gebildet: In groſsen bleyernen Gehäuſen wird ein Gemenge aus 8 Theilen Schwefel und 1 Theile Salpeter theilweiſe angezündet; die ſich dabey erzeugenden ſchwefelſauren Dämpfe werden ſowohl durch am Boden des Gehäuſes befindliches Waſſer, als auch durch in daſſelbe getriebene Waſſerdämpfe verdichtet, und die dadurch entſtandene verdünnte Schwefelſäure endlich durchs Abrauchen in gläſernen Gefäſsen in einen concentrirten Zuſtand verſetzt.

Die nach beiden vorgeſchriebenen Arten erhaltene Schwefelſäure iſt nie rein und zum mediciniſchen und chemiſchen Gebrauche völlig anwendbar. Die aus dem Vitriol geſchiedene enthält auſser dem flüchtigen ſauren Princip, das ihr die rauchende Eigenſchaft mittheilt, oft etwas Eiſenoxyd, Kupferoxyd und Erden des Deſtillirgefäſses aufgelöſt, und die vermittelſt des Verbrennens des Schwefels dargeſtellte, etwas ſchwefelſaures Bley und ſchwefelſaures Kali, aus dem Berühren der Schwefelſäure mit den Bleyplatten des Gehäuſes, worin ſie bereitet wurde, und dem Kali des Salpeters entſtanden, auch ſoll ſie bisweilen nach Martius Arſenik und nach Pfaff Titanoxyd enthalten; daher es ein eigenes

Geschäft des Apothekers wird, solche von jenen Beymischungen durch die Rectification zu reinigen.

§. 184.

Bestes Verfahren, die Schwefelsäure durch Rectification zu reinigen.

In eine ganz reine, von Sandkörnern und nicht wohlgestossenem Glase völlig befreyete Retorte, die gegen 2 Pfund (32 Unzen) Wasser zu halten fähig ist, gebe man, um die Verunreinigung des innern Retortenhalses zu verhüten, durch einen bis in den Bauch der Retorte reichenden Trichter, 4 Pfund oder so viel als hinreicht, um solche davon bis auf 1 bis 1½ Querfinger breit vom Halse zu füllen, englische oder nordhäuser Schwefelsäure, lege die Retorte hierauf so ins Sandbad, dafs der Hals möglichst geneigt liege, ohngefähr einen Querfinger breit hoch Sand am Boden der Kapelle bleibe, letzterer an den Seiten, zwischen der Kapelle und der Retorte 2 Querfinger breit betrage, und endlich die Retorte bis an den Retortenhals vollkommen gegen 1 Querfinger breit hoch damit bedeckt sey. Nach angelegter, wenigstens doppelt so grosser Vorlage als die Retorte ist, und nach durch blosses Umwickeln mit Papier bewirkter leichter Bedeckung der Fugen lege man mäfsiges Kohlenfeuer unter, lasse sehr allmählig und behutsam das Ganze durchwärmen, und treibe hierauf die Erhitzung so weit, bis etwas überzugehn anfängt. Hat man nordhäuser Schwefelsäure in die Retorte gegeben, so erfolgen anfangs weifse, leicht sich verdichtende und bey kühler Witterung salzartig krystallisirende Dünste oder Nebel einer durch die neueren Versuche von Bucholz, Vogel und Döbereiner als wasserleer erkannten Schwefelsäure. Wenn solche bey einem bis zum Glühen des Bodens der Kapelle verstärkten Feuer nicht mehr Statt finden, sondern alles tropfenweise und in unsichtbaren Dämpfen übergeht, so lege man

eine frische Vorlage vor, und erhalte das Feuer bey dem Grade, bey welchem die Säure ruhig, jedoch lebhaft destillirt, und so lange noch etwas davon übergeht. Das hierdurch erhaltene Destillat ist als die reine Schwefelsäure (*Acidum sulphuricum purum* s. *rectificatum*) anzusehen, da die ausser der vollkommen wasserleeren flüchtigern Schwefelsäure, welche von ihr getrennt wurde, Statt gefundenen Beymischungen in der Retorte zurückbleiben. Bey Anwendung der englischen Schwefelsäure zum Rectificiren wird die Destillation ohne Veränderung der Vorlage vollendet; weil diese keine mehr abzuscheidende wasserleere leicht krystallisirende Schwefelsäure enthält. Sollte sich indessen das Vorkommen des Arseniks in der englischen Schwefelsäure bestätigen, so dürfte man in der Folge die Anwendung dieser Säure zur Rectification oder wenigstens die Anwendung derselben im rectificirten Zustande zum medicinischen Gebrauche gänzlich unterlassen; denn wegen der Flüchtigkeit des Arseniks dürfte man nie sicher seyn, eine gänzlich davon befreyete Säure zu gewinnen.

Bey Anwendung der nordhäuser Schwefelsäure läfst sich von der angeführten Menge 2 bis 3 Pfund reine weifse Schwefelsäure, bey Anwendung englischer aber beynahe so viel als man in Arbeit genommen hat, binnen 5 bis 6 Stunden darstellen. Die erhaltene Säure mufs in saubern weifsen, mit eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen Glasflaschen, gegen Staub, Anziehung von Wasser aus der Luft und andern sie verunreinigenden Dingen gesichert aufbewahrt werden.

Das auf die vorgeschriebene Art möglichst stark bewirkte Umhüllen der Retorte mit Sande und das vorsichtige Neigen des Retortenhalses ist deshalb nöthig, damit die Retorte ziemlich einerley Temperatur annehme, und sowohl dadurch als durch zurückfliefsende kältere Tropfen das Springen der Retorte verhindert werde. In gleicher Absicht mufs auch, um eine ungleiche

Ausdehnung und ein Zerſpringen der Retorte dadurch zu verhüten, eine von gut gefloſſenem Glaſe geblaſene Retorte angewendet werden.

§. 185.

Aetiologie oder Erklärung der Vorgänge bey der Bereitung der engliſchen und nordhäuſer Schwefelſäure und bey deren Rectification.

Folgendes iſt der Vorgang bey der Bereitung der engliſchen Schwefelſäure:

Wenn der Schwefel mit einem hinreichenden Antheil Salpeter gemengt durch einen glühenden Körper entzündet wird, ſo wird er durch den Sauerſtoff der Salpeterſäure des Salpeters ſämmtlich in Schwefelſäure verwandelt, die erzeugte Schwefelſäure wird nun aber gröſstentheils von dem Kali des Salpeters zum ſchwefelſauren Kali angezogen und nur wenige Säure bleibt frey und tritt dampfförmig aus. Bey einem Zuſatz von dem 8ten Theil Salpeter hingegen reicht der Sauerſtoff der Säure des Salpeters bey weitem nicht hin, ſämmtlichen Schwefel in vollkommene Schwefelſäure zu verwandeln, und dennoch erfolgt dieſe Umwandlung. Es blieb dieſer ſcheinbare Widerſpruch und die Erklärung, wie die vollkommene Schwefelſäure dabey eigentlich entſtehe, beſonders da die Umwandlung der beym Brennen des Schwefels in atmoſphäriſcher Luft entſtehenden ſchwefeligen Säure in Schwefelſäure an und für ſich ſehr langſam und ſchwer durch Anziehung von mehr Sauerſtoff aus der Luft erfolgt, lange im Dunkeln und unerklärt, bis neuerlich 1806 Clement, Desormes und Gay-Luſſac durch eine Reihe Verſuche dargethan haben, daſs der eigentliche Erfolg hierbey folgender ſey: Bey dem Verbrennen des Gemenges von Schwefel und Salpeter in dem angeführten Verhältniſſe, entſtehe nur ſchwefelige Säure und ſalpetrige Säure, dieſe trete jener einen Theil ihres Sauerſtoffs ab, wodurch jene in

Schwefelsäure und diese in Salpetergas verwandelt werde, welches letztere nach Einsaugung des gebildeten Antheils Schwefelsäure durch das Wasser und die Wasserdämpfe, aus der atmosphärischen Luft wieder Sauerstoff anziehe, dadurch in salpetrige Säure verwandelt werde, solchen abermahls an die noch unveränderte schwefelige Säure abtrete, und solche in Schwefelsäure verwandle, welches so lange fortdaure, doch auf eine schnelle, schwer zu bemerkende Art, bis entweder aller Sauerstoff der atmosphärischen Luft in dem Apparate, worin der Schwefel verbrannt werde, eingesogen, oder alle schwefelige Säure in Schwefelsäure verwandelt worden sey. Ausserdem glaubt Gay-Lussac noch, dass die schwefelige Säure auch dadurch in Schwefelsäure verwandelt werde, dass sie in Verbindung mit dem Wasser den Sauerstoff der atmosphärischen Luft unmittelbar anziehe. Die Trennung des Wassers von der Schwefelsäure und die Statt findende Concentration dieser durchs Erhitzen beruhet auf der grosen Feuerbeständigkeit der Schwefelsäure; so dass bey der Temperatur, bey welcher das Wasser, das nicht wesentlich zur Mischung der concentrirten Schwefelsäure gehört, durchs Erhitzen allmählig verflüchtigt wird, die concentrirte Schwefelsäure bey weitem noch nicht dampfförmig entweicht; nur zuletzt, wenn der gröste Theil der Feuchtigkeit abgeschieden worden ist, folglich die Schwefelsäure auf die letzten Antheile Wasser mit steigender Anziehungskraft wirkt, und zu deren Entfernung eine immer stärkere Hitze nöthig wird, erlangt die verdünnte Säure einen Hitzegrad, wobey sie in Verbindnng mit noch einem Antheile Wasser destillirt.

Der Vorgang bey der Darstellung der Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Eisen ist folgender:

Wenn das feines Krystallwassers durch vorgehendes Brennen, in der Absicht die Säure nicht durch das Wasser zu schwächen, und eine grösere Quantität da-

von in den Deftillirgefäfsen behandeln zu können, beraubte fchwefelfaure Eifen bis zum Glühen erhitzt worden ift, fo wird die Verwandtfchaft zur Schwefelfäure durch den Wärmeftoff fo gefchwächt, dafs die Säure Dampfform annehmen kann, und in diefem Zuftande in die Vorlage übergeht und fich durchs Abkühlen verdichtet. Da nun aber noch ein Antheil Waffer beym gebrannten fchwefelfauren Eifen befindlich, fo ift es natürlich, dafs diefes wegen feiner gröfsern Flüchtigkeit und geringern Verwandtfchaft zum Eifenoxyde zuerft mit übergeht, und folglich die fpäter fich entwickelnde Säure immer concentrirter übergehen mufs. Dafs das bey der Deftillation des Eifenvitriols rückftändige rothe Eifenoxyd noch einen Hinterhalt von Schwefelfäure enthält, rührt ohne Zweifel davon her, dafs nicht in gleichem Verhältniffe die fortgefetzte Erhitzung verftärkt wird, als die Anziehung des rothen Eifenoxyds zu einer geringen Portion Schwefelfäure fich mit der Entfernung der übrigen Säure vermehrt.

Der Vorgang bey der Rectification der aus dem Schwefel bereiteten Schwefelfäure ift fehr einfach: die Säure wird durch Hülfe hinreichender Hitze verflüchtigt in die Vorlage durch Abkühlung wieder verdichtet und von den feuerbeftändigen fremden Beymifchungen an fchwefelfaurem Bley, Kali und dergl. getrennt. Der Vorgang aber bey der Rectification der aus dem Eifenvitriol gefchiedenen Schwefelfäure ift etwas zufammengefetzter; es wird nämlich dabey vorerft die diefer Schwefelfäure ihre dampfende Eigenfchaft gebende flüchtigere vollkommen waffcrleere Schwefelfäure abgefchieden, und alsdann erft bey etwas ftärkerem Feuer auf gleiche Weife wie bey der Rectification der aus Schwefel bereiteten Säure die Reinigung vollendet, wobey etwa beygemifchtes Eifen, Erden und dergleichen zurückbleiben.

§. 186.

Beschreibung der Eigenschaften der aus dem Eisenvitriol geschiedenen, der aus dem Schwefel bereiteten und rectificirten Schwefelsäure.

Die reine concentrirte Schwefelsäure, sowohl die englische als rectificirte nordhäuser, ist farbenlos und vollkommen durchsichtig, nur die mit wasserleerer Schwefelsäure vermischte nordhäuser aus Eisenvitriol gewonnene Schwefelsäure und die durch Hineinfallen von kohlenstoffhaltigen und wasserstoffhaltigen Körpern als Kork, Papier und dergl. verunreinigte Schwefelsäure ist mehr oder weniger bräunlich oder schwarzbraun gefärbt. Sie besitzt eine dickliche ölartige Consistenz, wovon der alte Name Vitriolöl hergeleitet worden zu seyn scheint. Die reine Schwefelsäure ist geruchlos, und nur die mit wasserleerer Schwefelsäure gesättigte nordhäuser riecht eigenthümlich stechend sauer ins Schwefelige ziehend, und die durch schwefelige Säure verunreinigte riecht schwefelicht. Sie besitzt einen höchst sauren Geschmack, der bey Verunreinigung mit schwefeliger Säure etwas schwefelig ist. Sie verändert in mit Wasser verdünntem Zustande die blauen Pflanzenfarben ins Rothe und im concentrirten Zustande zerstört sie sie; nur den Indig löst sie unverändert zu einer schönen blauen Flüssigkeit auf. Sie wirkt sehr ätzend und zerstörend auf alle organische Stoffe thierischen und vegetabilischen Ursprungs, und verkohlt sie oder setzt sie doch in einen kohlenähnlichen Zustand, indem sie wegen der grosen Verwandtschaft zum Wasser deren Wasserstoff und Sauerstoff veranlasst, sich zu Wasser zu vereinigen. Ihre Eigenschwere ist im höchst concentrirten Zustande gleich 1,850. Licht und Wärme zerlegen die reine Schwefelsäure nicht. Sie siedet erst bey 228 Grad Reaumur, und wird in weisse erstickende Dämpfe verwandelt, die sich leicht wieder zur tropfbar flüssigen Säure verdichten. Sie gefriert bey einem gehörigen Kälte-

grade, der doch um so gröfser seyn mufs, je concentrirter und reiner die Säure ist. Die mit wasserleerer Schwefelsäure vereinigte nordhäuser Schwefelsäure gefriert weit leichter als reine Schwefelsäure. Zum Wasser besitzt sie eine sehr starke Verwandtschaft; dieselbe ist so grofs, dafs sie nie völlig wasserfrey dargestellt werden kann, und die concentrirteste von 1,850 Eigenschwere nach Klaproth noch 25,6 Procent Wasser enthält, und wegen dieser Eigenschaft auch die Feuchtigkeit aus der Luft aufserordentlich stark anzieht; vorzüglich thut dies die nordhäuser Schwefelsäure. Beym Vermischen der concentrirten Schwefelsäure mit Wasser entsteht eine beträchtliche Erhitzung, besonders bey Anwendung der die wasserlere kryftallisabele Schwefelsäure enthaltenden. Durch die Vermischung eines Theils concentrirter Schwefelsäure mit 3—5 Theilen Wasser entsteht die verdünnte Schwefelsäure (*Acidum sulphuricum dilutum*), sonst auch Vitriolgeist (*Spiritus vitrioli*) genannt. Von dem Sauerstoffgas erleidet die reine Schwefelsäure keine Veränderung. Die einfachen säurefähigen Stoffe, als Metalle, Schwefel, Kohlenstoff und dergleichen, wirken in der Kälte wenig auf die concentrirte Schwefelsäure, mit Ausnahme des Schwefels, der doch dabey, wenigstens in Berührung mit nordhäuser Schwefelsäure zerfliefst, einem Theile Schwefelsäure etwas Sauerstoff entzieht und schwefelige Säure bildet; aber in der Hitze wirken sie gröfstentheils darauf, entziehn einem Theile derselben Sauerstoff, und veranlassen dadurch die Bildung von etwas schwefeliger Säure und ein Dunkelgefärbtwerden der übrigen Schwefelsäure. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden vereinigt sie sich zu einer Reihe eigenthümlicher Salze, die sich gröfstentheils dadurch auszeichnen, dafs sie mit Kohle geglüht, durch eine dabey Statt findende Zerlegung der Schwefelsäure Schwefel und Schwefelverbindungen liefern. Zu den salzfähigen Basen scheint sie unter gleichen Umständen die stärkste Verwandtschaft unter den

Säuren zu haben, und die Verbindung derſelben mit dem Baryt ſcheint die innigſte zu ſeyn. Nach Bucholz enthält ſie im concentrirteſten Zuſtande in 100 Theilen 42,5 Schwefel und 57,5 Sauerſtoff.

Die engliſche oder reine concentrirte Schwefelſäure dampft nicht, da hingegen die aus dem Eiſenvitriol geſchiedene Säure weiſſe Nebel ausſtöſst, welche durch die mehr erwähnte waſſerleere Schwefelſäure, die ſie enthält, verurſacht werden und mit deren Entfernung auch aufhören. Dieſer bey der auf oben §. 184. erwähnte Art als ein dichter weiſſer Dampf abgeſchiedene Stoff verdichtet ſich ſehr leicht bey einer Temperatur unter 10 Grad Reaumur, leichter aber noch beym Gefrierpunkte des Waſſers zu einer feſten ſeidenartig glänzenden Subſtanz, die ſtrahlige, auch ſternförmige Kryſtalle bildet, in warmer Luft auſserordentlich ſtark raucht, an der Luft ſchnell zerflieſst und in Berührung mit Waſſer ſich auſserordentlich erhitzt.

§. 187.

Prüfung der reinen rectificirten Schwefelſäure auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Die möglichen Verunreinigungen oder Verfälſchungen der reinen rectificirten Schwefelſäure könnten folgende ſeyn: 1) Wenn anſtatt einer rectificirten Schwefelſäure eine unrectificirte engliſche oder eine unrectificirte, zur Entfärbung bloſs mit etwas Salpeter gekochte nordhäuſer Schwefelſäure angewendet würde. 2) Wenn durch hineingefallene oder damit in Berührung gekommene brennliche, waſſerſtoff- und kohlenſtoffhaltige Körper, als Papier, Wachs, Harz u. dergl., die rectificirte Säure wieder dunkel und ſelbſt ſchwefelig geworden iſt.

Die erſte Verunreinigung oder Verfälſchung, die durch engliſche Schwefelſäure und durch die durchs Kochen mit Salpeter entfärbte nordhäuſer, würde ſich fol-

gender Maafsen entdecken laſſen: Man nehme gegen 1 Unze der zu prüfenden Säure und gieſse ſie in eine ins Sandbad geſtellte Schale von grünem Glaſe, erhitze ſolche zuletzt durch Glühfeuer ſo lange, bis alles Flüſſige verdunſtet iſt; bleibt ein geringer weiſser, wenig ſalzig ſchmeckender Rückſtand, der beym Berühren mit etwas Waſſerſtoffſchwefelammonium braun oder ſchwarz gefärbt wird, ſo war die für reine rectificirte Schwefelſäure gegebene bleyhaltige engliſche Schwefelſäure und der Rückſtand ſchwefelſaures Bley und ſchwefelſaures Kali; enthielt aber die engliſche Schwefelſäure Arſenik oder Titanoxyd aufgelöſt, ſo würde jener Rückſtand nicht nur bey einem bis zum Glühen ſteigenden Erhitzen durch weiſse knoblauchartig riechende Dämpfe die Gegenwart des Arſeniks zu erkennen geben, ſondern auch der nach dem Verjagen des Arſeniks bleibende Rückſtand nach zuvor Statt gefundenem Glühen mit gleich viel oder der doppelten Menge baſiſchen kohlenſtofffauren Kali's mit Salzſäure eine Auflöſung geben, welche mit Galläpfeltinctur einen rothbraunen und mit blauſaurem Eiſenkali einen gelbbraunen Niederſchlag geben, und dadurch die Gegenwart des Titanoxyds zur Genüge beweiſen würden. Sollte ſich jedoch das Arſenikmetall im Zuſtande der Säure dabey befinden, ſo müſste man jenen Rückſtand entweder auf lebhaft glühende Kohlen werfen, wo der hierbey ebenfalls entſtehende weiſse knoblauchartige Dampf die Gegenwart der Arſenikſäure darthun würde; oder man müſste den Rückſtand mit Waſſer ausziehen, die entſtandene Löſung mit Natron neutraliſiren und ſo lange einen Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas hindurchſtreichen laſſen, bis ein gelbes Pulver von Schwefelarſenik entſtünde. War hingegen der Rückſtand ſtark ſalzig ſchmeckend und gelblich gefärbt, und wurde ſolcher beym Berühren mit einigen Tropfen Salzſäure und nachmahligem Zuſatz von reinem blauſauren Eiſenkali ſtark blau gefärbt, ſo kann man ſich von der Gegenwart einer mit Salpeter

gekochten Schwefelsäure versichert halten, besonders wenn etwas einer solchen Säure mit Aetzammonium versetzt einen flockigen Niederschlag von Alaunerde und etwas Eisenoxyd liefert.

Die zweyte Verunreinigung, die einer rectificirten Schwefelsäure durch brennliche Körper, wird sich daraus erkennen lassen, wenn eine dunkel gefärbte und vielleicht selbst etwas schwefelig riechende Schwefelsäure beym Verdampfen weder einen salzigen, noch bleyischen oder noch andern Rückstand läßt. Der Bleygehalt überhaupt bey einer Schwefelsäure läßt sich auch durch Neutralisirung einer hinreichenden Portion Säure mit Aetzammonium, so daß etwas weniges Säure überschüssig dabey ist, und durch den beym Zusatz von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser oder Wasserstoffschwefelammonium (Schwefelammonium) entstehenden schwarzen Niederschlag von hydrothionsäurem oder schwefelwasserstoffhaltigem Bley entdecken.

b) Von der Salpetersäure.

(Stickstofffäure. Salpetergeist. Septische Säure. Scheidewasser. *Acidum nitricum. Acidum azoticum. Spiritus nitri. Acidum septicum. Aqua fortis.*)

§. 188.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Die Salpetersäure zu bereiten, scheint Raymund Lull im Anfange der zweyten Hälfte des 13ten Jahrhunderts zuerst gekannt zu haben. Er stellte sie durchs Erhitzen eines Gemenges aus Salpeter und Thon dar.

M. s. dessen *Testamentum*, Cap. LXII. bey Manget *bibliotheca chemica curiosa*, B. I. S. 745. *aqua fortis*, *aqua calcinativa*.

Basilius Valentinus verbesserte nicht nur dieses Verfahren, die Salpetersäure zu bereiten, sondern beschrieb es auch deutlicher, lehrte ferner sie auch durch Vitriol aus dem Salpeter austreiben, und gab ihr den Namen Salpeterwasser, der erst in der Folge mit dem Namen Scheidewasser, *Aqua fortis*, Salpeterspiritus, vertauscht wurde.

M. s. d. Schrift: Letztes Testament, Th. IV. S. 227. und Offenbarung der geheimen Handgriffe, S. 1.

Der berühmte Glauber endlich entdeckte in der letzten Hälfte des 17ten Jahrhunderts, sie durch das Vitriolöl im rauchenden Zustande abzuscheiden, in welchem Zustande sie nach ihrem Erfinder den Namen Glauber's rauchender Salpetergeist (*Spiritus nitri fumans Glauberi*) erhielt.

M. s. hierüber Boerhaave *Elementa chemiae* L. II. proc. CXXXIV. S. 594, und Gmelin's Geschichte der Chemie 1. Bd. S. 628. Anmerk. *m*.

Bernhardt erläuterte 1755 diese Processe, die Salpetersäure zu bereiten, besser, und gab zuerst Anleitung, sie fabrikmäfsig zu bereiten.

M. s. dessen chymische Versuche und Erfahrungen. Leipzig, 1755. 8.

Um die käufliche, auf eigenen Fabriken bereitete, Salpetersäure von der sie immer verunreinigenden Salzsäure und Schwefelsäure zu gewissen chemischen Zwecken zu reinigen, bediente man sich des Abziehens über Silber und Baryt mit dem besten Erfolge. Da jedoch diese Reinigung etwas kostspielig ist, so glaubte sie Vauquelin 1799 etwas vortheilhafter zu machen, wenn er das Abziehen über Bleyglätte zu dem Ende vorschlug.

M. s. dessen Abhandlung: Anleitung zur chemischen Analyse der Fossilien, im 3ten Bande von Scherer's Journal der Chemie, S. 417.

In demselben Jahre beschrieb Engelhardt aus Zürich ein etwas bestimmteres und verbessertes Verfahren,

ren, wodurch die Schwierigkeiten und die Gefahren, welche durch die ſich häufig entwickelnden Dämpfe der ſalpetrigen Säure bey der Bereitung der rauchenden Salpeterſäure herbeygeführt wurden, beſeitigt werden ſollten. Die Verbeſſerung beſtand beſonders in der Anwendung einer tubulirten Retorte, in deren Oeffnung 2 Glasröhren auf eine beſondere Art angebracht waren. Dieſer Apparat iſt jedoch für gewöhnliche Apotheker zu weitläufig, und auch ſpäterhin für ganz unnöthig befunden worden.

M. ſ. hierüber das Journal der Pharmacie, 6. Bd. S. 74.

Lichtenberg zeigte 1800, daſs das Verfahren Vauquelin's, die Salpeterſäure durch Rectification über Bleyglätte von Schwefelſäure und Salzſäure zu reinigen, nicht hinreichend ſey, indem die Salzſäure dadurch nicht rein abgeſchieden werde. Zur vortheilhafteſten Darſtellung einer beſonders von Salzſäure freyen Salpeterſäure ſchlug er die Anwendung des eigends dazu durch ſalpeterſaures Silber vorher gereinigten Salpeters vor. 1803 beſtätigte derſelbe die Richtigkeit und Vortheilhaftigkeit ſeiner frühern Angaben und Vorſchläge, und zeigte zugleich, daſs ein gröſserer Zuſatz von Schwefelſäure, als der bis vorhin gebräuchliche von 1 Theile Schwefelſäure auf 2 Theile Salpeter, vortheilhafter und zur Erlangung von mehrerer und ſtärkerer Salpeterſäure dienlicher ſey. Er bediente ſich zur Zerlegung von 24 Theilen Salpeter 14 Theile Schwefelſäure.

M. ſ. h. das Berliniſche Jahrbuch für 1800, S. 50—35, und das allgemeine Journal der Chemie, 10ter Bd. 1803. S. 404—411.

Süerſen endlich verbeſſerte 1805 die Bereitung der rauchenden Salpeterſäure dadurch weſentlich, daſs er durch Verſuche und Berechnungen ein beſſeres Verhältniſs des Zuſatzes der Schwefelſäure zum Salpeter ausmittelte, durch deſſen Anwendung nicht nur eine weit gröſsere Menge Salpeterſäure aus gleichen Mengen

Salpeter, als bey Anwendung des gewöhnlichen Verhältniſſes erhalten wird, ſondern auch die Deſtillation weit leichter und ſchneller vor ſich geht, die erhaltene Salpeterſäure weit weniger ſalpetrige Säure enthält, daher weniger gelb oder röthlich, als die auf die ältere Art erhaltene ausſieht, und auch die Deſtillation durch die geringere Anweſenheit derſelben gefahrloſer wird. Nach jenem Verhältniſſe bedürfen 96 Theile Salpeter zur vollkommenen Ausſcheidung der Säure 60½ Theile Schwefelſäure von 1,860 Eigenſchwere, und liefern 8 und mehrere Theile Salpeterſäure mehr als bey Anwendung von 48 Theilen Schwefelſäure, die bey dem ältern Verfahren zerſetzt wurden und gasförmig entwichen.

M. ſ. hierüber das neue allgemeine Journal der Chemie, 4. Bd. Berlin 1805. S. 188—196, und Bucholz Almanach für Scheidekünſtler auf das J. 1806. S. 80—83.

1812 machte Bucholz die intereſſante Entdeckung, daſs bey der Ausſcheidung der Salpeterſäure aus dem Salpeter nach dem angeführten Süerſen'ſchen Verhältniſſe, unter Anwendung der nordhäuſer Schwefelſäure, ſich durch Zerſetzung eines Antheils der ausgeſchiedenen Salpeterſäure eine groſse Menge Sauerſtoffgas entwickele.

M. ſ. Bucholz Almanach für Scheidekünſtler und Apotheker, 1813. S. 141.

Döbereiner, durch vorſtehende Erfahrung aufgemuntert, ſuchte die Urſache davon durch eine Reihe von Verſuchen 1814 zu erforſchen; wobey er unter andern folgende Reſultate fand. 1) Die Salpeterſäure vermiſcht ſich unter ſtarker Erhitzung mit der nordhäuſer Schwefelſäure, und die entſtandene Miſchung entbindet beym Erhitzen ſalpetrige Säure und Sauerſtoffgas; 2) unter gleicher Behandlung mit engliſcher Schwefelſäure erfolgt keine Zerlegung der Salpeterſäure; 3) die Zerlegung der Salpeterſäure unter den angeführten Umſtänden hat ihren Grund in dem Mangel derjenigen Por-

tion Waſſer, welche die Salpeterſäure zu ihrem feſten Beſtehen bedarf; 4) in dem Zuſatz des 10ten Theils Waſſer zu der, zur Ausſcheidung der Salpeterſäure anzuwendenden Schwefelſäure glaubt Döbereiner das Mittel gefunden zu haben, die bey der Deſtillation der Salpeterſäure Statt findende Zerlegung möglichſt zu verhüten.

M. ſ. Schweigger's Journal, B. 8. S. 259. Trommsdorff's Journal, Band 25. St. 2. S. 49.

§. 189.

Bereitungsart der gewöhnlichen käuflichen Salpeterſäure.

Ohngeachtet wohl nie, oder doch höchſt ſelten, ein Pharmaceut oder Chemiker ſich die gemeine käufliche, um einen billigen Preis zu erhaltende, Salpeterſäure ſelbſt bereiten wird, ſo gewährt es doch vielleicht Intereſſe, das Verfahren, ſolche darzuſtellen, in etwas zu kennen, weshalb es hier kurz angeführt ſtehen mag.

Die Scheidewaſſerbrenner vermiſchen dazu gewöhnlichen rohen Salpeter mit gemeinem, vorher bis zur Röthe gebrannten, Eiſenvitriol, füllen mit dieſem Gemenge eine mit Thon und Lehm beſchlagene irdene Retorte an, legen eine Vorlage, in welcher ſich eine beſtimmte Menge Waſſer befindet, vor, und geben nach deren gehöriger Anlutirung ein ſteigendes Reverberirfeuer, ſo lange als die Vorlage noch durch die übergehenden Dämpfe der Salpeterſäure warm wird. Dieſe Dämpfe werden von dem vorgeſchlagenen Waſſer eingeſogen, und bilden nun dadurch das ſogenannte doppelte Scheidewaſſer (*Aqua fortis duplex*), oder, wenn doppelt ſo viel Waſſer vorgeſchlagen wurde, das einfache Scheidewaſſer (*Aqua fortis ſimplex*), das jetzt gröſstentheils durch bloſse Vermiſchung gleicher Theile des doppelten Scheidewaſſers und Waſſers von den Laboranten gemacht wird.

Die auf dieſe Art gewonnene Salpeterſäure iſt immer mit Salzſäure und Schwefelſäure verunreinigt, und

bedarf daher vor ihrer Anwendung zu gewiſſen chemiſchen Zwecken einer Reinigung von dieſen Beymiſchungen.

§. 190.

Reinigung der käuflichen Salpeterſäure von denen ſie verunreinigenden Säuren, als Salzſäure und Schwefelſäure.

Um die gewöhnliche käufliche Salpeterſäure von ihren gewöhnlichen Verunreinigungen durch Salzſäure und Schwefelſäure zu befreyen, verfährt man am beſten folgender Maaſsen: In eine geräumige Glasflaſche oder Kolben gebe man die zu reinigende Salpeterſäure, und ſetze allmählig eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Silber, die dazu auch etwas kupferhaltig ſeyn kann, ſo lange hinzu, als ſich noch weiſse geronnener Milch ähnliche Flocken abſondern; hierauf laſſe man dieſe Flocken ruhig abſetzen, gieſse die klare überſtehende Säure vom Niederſchlage ab, und hebe dieſen zur Abſonderung des Silbers auf die §. 36. angeführte Art auf. Zu der klaren von der Salzſäure geſchiedenen Salpeterſäure ſetze man jetzt zur Abſonderung der Schwefelſäure ſo lange eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Baryt hinzu, als noch ein Niederſchlag von ſchwefelſaurem Baryt erfolgt, laſſe ſolchen ſich durch Ruhe ebenfalls abſondern, und gebe hierauf die abgeklärte Säure durch den Tubulus in eine nur bis zu $\frac{3}{4}$ davon gefüllt werdende Tubulatretorte, oder, in deren Ermangelung, durch einen langen gekrümmten Trichter in eine gewöhnliche gute eben ſo groſse Retorte, füge eine doppelt ſo groſse Vorlage durch einen guten Kütt aus gebranntem Gyps, Mehlkleiſter und dergl. an, und ziehe aus der ins Sandbad gehörig tief bis an den Hals eingelegten Retorte durch ein behutſam regiertes Feuer ſämmtliche Säure über, die man jetzt von noch einem Hinterhalte von jenen Säuren völlig rein finden wird. Um einem, bey einem zu ſchnellen Erhitzen, und bey einem möglicher Weiſe zu häufigen Entwickeln von ſalpetriger Säure,

und bey einer zu grofsen Ausdehnung der atmosphärischen Luft der Gefäfse, möglichen Zerspringen der Destillirgefäfse, oder Auseinandertreiben des Lutums zu begegnen, ist es zur Vorsicht gut, eine kleine Glasröhre, deren Durchmesser nur $\frac{1}{4}$ Linie stark zu seyn braucht, zwischen den Fugen einzukütten, welche den sich entwickelt habenden Dünsten und der atmosphärischen Luft den nöthigen Ausgang verstatten wird.

§. 191.

Beftes Verfahren, die reine concentrirte oder rauchende Salpeterfäure darzuftellen.

Die concentrirte oder rauchende Salpeterfäure (*Acidum nitricum concentratum* s. *fumans*) wird nach Süerfen's und Lichtenberg's Anleitung folgender Maafsen dargestellt: In eine Tubulatretorte, die von den darin zu behandelnden Subftanzen nur zu $\frac{2}{3}$ angefüllt wird, gebe man 96 Theile (96 Unzen) eines von Salzfäure durchs Verfetzen im aufgelöften Zuftande mit so viel falpeterfaurem Silber, als zur Abfcheidung derfelben nöthig, gehöriges Filtriren und Kryftallifiren auf die gehörigen Orts angeführte Art gereinigten Salpeters in ganzen Kryftallen, giefse hierauf $60\frac{1}{2}$ Theile ($60\frac{1}{2}$ Unzen) Schwefelfäure, am beften und vortheilhafteften englifche oder von der flüchtigen waffertleeren Schwefelfäure, gereinigte nordhäufer Schwefelfäure von 1,850 bis 1,860 Eigenfchwere durch den Tubulus hinzu, lege die Retorte ins Sandbad bis an den Hals ein, füge eine geräumige, 2 bis 3 Mahl gröfsere Vorlage als die Retorte, mit einem guten Kütt aus gebranntem Gyps und Mehlkleifter, oder aus Leinölfirnifs und weifsem Bolus auf Papier oder Leinwand geftrichen an, kütte zum freyen Ausgang fich möglicher Weife entwickelnder falpetrigfaurer Dämpfe und Gasarten, und der durch die Wärme ausgedehnt werdenden atmofphärifchen Luft der Gefäfse, ein dünnes einfaches Glasröhrchen von $\frac{1}{2}$ Linie

Durchmeſſer mit in die Fugen ein. Alsdann gebe man nach erfolgter Austrocknung des Lutums und Statt gefundener Feſtbindung des Stöpfels des Tubulus behutſames, allmählig bis zum lebhaften Deſtilliren des Inhalts zu verſtärkendes Kohlenfeuer, erhalte das Feuer bey dieſer Temperatur ſo lange, bis der Inhalt der Retorte feſt zu werden anfängt, worauf es allmählig immer mehr zu verſtärken iſt, und zwar ſo lange, als noch Tropfen in die Vorlage übergehn. Nach völligem Erkalten der Gefäſse nehme man das Lutum mit Behutſamkeit ab, damit nichts davon in die deſtillirte Säure falle und ſie verunreinige, fülle ſie auf reine gläſerne mit wohleingeſchliffenen Glasſtöpfeln verſehene Flaſchen, und hebe den Rückſtand in der Retorte zu irgend einem ſchicklichen pharmaceutiſchen Gebrauche auf. Auf dieſe Art wird man gegen 60 Theile (60 Unzen) reine rauchende Salpeterſäure von 1,550 bis 1,554 Eigenſchwere ohne alle Gefahr erhalten.

Zu bemerken iſt es übrigens, daſs, wenn man ſich eines Kütts aus Leinölfirniſs zum Lutiren bedient, man nicht nöthig hat, auf deſſen Austrocknen zu warten, ſondern gleich nach deſſen Anwendung die Deſtillation anfangen kann; ferner daſs, wenn man ſich aus Mangel einer Tubulatretörte einer gewöhnlichen bedienen muſs, es nöthig wird, die Schwefelſäure auf den Salpeter zur Verhütung der Verunreinigung des Retortenhalſes durch einen gekrümmten bis in den Bauch der Retorte reichenden Trichter, zu geben, und denſelben vorher wohl abtröpfeln zu laſſen, damit auch von dieſer Seite die Verunreinigung des Retortenhalſes verhindert werde; welcher Zweck auch dadurch erreicht werden kann, wenn man ein ſchmales Streifchen Papier in der Richtung, in welcher man die Röhre des Trichters herauszieht, in den Retortenhals einſchiebt. Kommt es bey der Darſtellung der concentrirten Salpeterſäure nicht darauf an, ob man eine etwas ſchwächere Säure gewinne, ſo kann man mit gröſserem Vortheile und mit

Vermeidung der Zerſetzung eines groſsen Theils der Salpeterſäure in ſalpetrige Säure und Sauerſtoffgas, die Salpeterſäure gewinnen, welches bey dem gewöhnlichen Verfahren nach der eben angeführten Vorſchrift nicht der Fall iſt, wenn man zu 9 Theilen der zur Zerſetzung anzuwendenden Schwefelſäure jedes Mahl 1 Theil Waſſer vor dem Zuſetzen zum Salpeter behutſam miſcht, übrigens wie oben angeführt deſtillirt.

§. 192.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Ausſcheidung der gemeinen Salpeterſäure durch die Laboranten, bey der Rectification oder Reinigung dieſer Salpeterſäure von beygemiſchter Salzſäure und Schwefelſäure, und bey der Ausſcheidung der rauchenden Salpeterſäure.

Der Vorgang bey der Ausſcheidung der Salpeterſäure aus dem Salpeter iſt folgender: Wenn das Gemiſch aus ſchwefelſaurem Eiſen und ſalpeterſaurem Kali ſo weit erwärmt wird, daſs die Schwefelſäure auf die oben §. 183. angeführte Weiſe durch die Wärme ſich zu entwickeln anfängt, ſo wirft ſie ſich ſogleich auf das Kali des ſalpeterſauren Kali's, und bildet damit ſchwefelſaures Kali, die Salpeterſäure wird dadurch frey und geht mit dem Eiſenoxyde eine Verbindung ein; dieſe Verbindung wird jedoch ſchon durch die bey der Arbeit Statt findende Hitze aufgehoben, die Salpeterſäure geht dampfförmig über, und verdichtet ſich nun in das vorgeſchlagene Waſſer zur flüſſigen Salpeterſäure. Weil aber der zur Ausſcheidung der Säure angewendete Salpeter ſalzſaures Kali enthält, deſſen Säure durch die Schwefelſäure auch mit ausgeſchieden wird, und weil gröſstentheils ein zu groſser Zuſatz von Eiſenvitriol zur Zerlegung des Salpeters genommen, auch die Deſtillation zu weit getrieben wird, ſo enthält ſie auch Salzſäure und Schwefelſäure. Der Rückſtand in der Retorte beſteht ſonach aus rothem Eiſenoxyde und ſchwefelſau-

rem Kali. Letzteres wird, durchs Auslaugen von erfterem geſchieden, durchs Kryſtalliſiren rein dargeſtellt; da aber das zur Ausſcheidung der Salpeterſäure angewendete ſchwefelſaure Eiſen nicht nur kupferoxyd-, ſondern auch zinkoxydhaltig iſt, ſo iſt auch nicht ſelten das rückſtändige Eiſenoxyd nicht rein davon, und das ſchwefelſaure Kali bildet oft mit dem Zinkoxyde eine dreyfache Verbindung, die nachtheilige, Brechen erregende Wirkungen äuſsert, und es darf folglich ein ſolches ſchwefelſaures Kali nicht als ein Arzneymittel in den Apotheken aufbewahrt werden.

Der Vorgang bey der Reinigung der gemeinen Salpeterſäure von Salzſäure und Schwefelſäure iſt folgender: Durch das zugeſetzte ſalpeterſaure Silber erfolgt die Abſcheidung der Salzſäure, indem ſich dieſe mit dem Silber zum faſt unauflöslichen oder höchſt ſchwer auflöslichen ſalzſauren Silber vereinigt; durch das zugeſetzte ſalpeterſaure Baryt erfolgt die Ausſcheidung der Schwefelſäure, indem ſie ſich mit dem Baryt des ſalpeterſauren Baryts zum höchſt ſchwer oder unauflöslichen ſchwefelſauren Baryt verbindet. Die Minima dieſer Niederſchläge, welche in der groſsen Menge freyer Säure aufgelöſt bleiben, werden durch die Rectification der Säure völlig abgeſchieden, und bleiben wegen ihrer Feuerbeſtändigkeit in der Retorte zurück.

Der Vorgang bey der Ausſcheidung der rauchenden Salpeterſäure iſt folgender: Wenn das ſalpeterſaure Kali mit ſo viel concentrirter Schwefelſäure, als das im ſalpeterſauren Kali befindliche Kali zur Neutraliſirung erfordert, in Berührung gebracht und einer hinreichenden Hitze ausgeſetzt wird, welches erſtere nach Richter's Beſtimmung bey Anwendung von 96 Theilen ſalpeterſaurem Kali und 43 Theilen Schwefelſäure von 1,860 Eigenſchwere der Fall iſt; ſo tritt die Schwefelſäure an das Kali des ſalpeterſauren Kali's, und bildet damit ſchwefelſaures Kali, und die dadurch frey gewordene Salpeterſäure geht durch die angewendete Wär-

me zu Dampf ausgedehnt in die Vorlage über, und verdichtet sich daselbst zur flüssigen Salpetersäure. Bey dieser Behandlung werden aber die zuletzt verflüchtigten Theile der ausgeschiedenen Salpetersäure durch die immer dicker oder fester werdende Salzmasse von gebildetem schwefelsauren Kali immer mehr eingeschlossen, und verhindert, durch eine gleiche Wärme, wie die anfängliche war, zu entweichen, so dass eine immer stärkere Hitze, zuletzt Glühhitze, zu ihrer Verflüchtigung nöthig wird, durch deren Einwirkung sie eine mehr oder weniger starke Zerlegung erleiden, und als Sauerstoffgas und salpetrige Säure entweichen; wodurch nicht nur ein Verlust von Säure, sondern auch eine zu grosse Anschwängerung der zuerst übergegangenen Salpetersäure mit rothen Dämpfen der salpetrigen Säure bewirkt wird. Wird aber nach Süersen noch ein Zusatz von 0,40 Schwefelsäure mehr als zur Sättigung des Kali im salpetersauren Kali erforderlich, zur Ausscheidung der Salpetersäure angewendet, welches bey der angeführten Menge $17\frac{1}{7}$ Theile beträgt, so wird nicht nur durch die grösere Vermehrung der Berührungspunkte des salpetersauren Kali mit der Schwefelsäure, oder nach Berthollet durch die Vermehrung der chemischen Masse die Ausscheidung der Salpetersäure, sondern auch die Entwickelung aus der Salzmasse durch die Wärme dadurch erleichtert, dass die überschüssige Menge Schwefelsäure mit dem schwefelsauren Kali eine leicht auflösliche und daher flüssig bleibende Salzmasse von saurem schwefelsauren Kali bildet, aus welcher die Salpetersäure vollständiger und bey einem geringern Hitzegrade ausgeschieden, folglich weniger dabey zerlegt wird. War bey der Ausscheidung der Salpetersäure nur so viel Schwefelsäure angewendet worden, als eben zur Sättigung des Kali im angewendeten salpetersauren Kali hinreichte, und die Erhitzung bis zur vollständigen Austreibung der Salpetersäure angewendet worden, so bleibt reines neutrales schwefelsaures Kali zurück; war

hingegen, wie im vorliegenden Verfahren, ein grofser Ueberschufs von Schwefelsäure zu den angeführten Zwecken angewendet worden, so bleibt ein Rückstand von saurem schwefelsauren Kali. Da jedoch selbst nach den besseren Mischungsverhältnissen von Stürfen theils durch den Einfluss der Hitze, theils aus Mangel eines gewissen Antheils zum Feststehen des der Salpetersäure nöthigen Wassers dennoch eine ansehnliche Menge Salpetersäure in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zerlegt wird; so wird der angeführte Zusatz einer kleinen Menge Wasser dadurch nützlich, dass er diese Entmischung verhindert und zur Gewinnung einer gröfseren Menge Säure Veranlassung giebt.

§. 193.

Beschreibung der Eigenschaften der reinen concentrirten Salpetersäure.

Im reinen concentrirten Zustande ist die Salpetersäure tropfbar flüssig, durchsichtig und farbenlos wie Wasser. Ihre Eigenschwere beträgt 1,554. Sie stöfst weisse erstickende Nebel aus, besitzt einen höchst sauren Geschmack und eigenthümlich starken Geruch. Sie ist höchst ätzend und wirkt heftig zerstörend auf die organischen Stoffe, indem sie dieselben säuert; und enthalten sie Stick- oder Salpeterstoff in ihrer Mischung, so veranlafst sie die Bildung einer besondern, sauer und bitter schmeckenden und gelbgefärbten Substanz, das Welter'sche Amer, oder die Fourcroy'sche Gelbsäure, und in diesem Erfolge liegt die Ursache, dass die thierischen Stoffe durch Salpetersäure sämmtlich gelb gefärbt werden. Nach Fourcroy läfst sie sich durch hohe künstliche Kälte in Krystallen oder in Form einer butterartigen Masse geronnen darstellen. Bey 90 Grad Reaumur verflüchtigt sie sich ohne zerlegt zu werden; aber beym Durchleiten in Dampfform durch weifsglühende gläserne Röhren wird sie in ihre Bestandtheile zer-

legt. Durch die Einwirkung der Sonnenſtrahlen wird ſie unvollkommen zerlegt und Sauerſtoffgas und ſalpetrige Säure daraus entwickelt, wodurch eine waſſerklare Säure oft röthlich gelb gefärbt wird und die Eigenſchaft erlangt, röthlich gelbe Dämpfe auszuſtoſsen. Zum Waſſer beſitzt ſie eine ſo groſse Verwandtſchaft, daſs es unmöglich iſt, ſie waſſerfrey darzuſtellen, und daſs ſie auch das Waſſer aus der Luft begierig anzieht. Der Salpeterſäure wird faſt von allen einfachen den Sauerſtoff anziehenden Stoffen, als Phosphor, Schwefel und vielen Metallen, Sauerſtoff entzogen, wobey heftige Erhitzungen und oft Erſcheinungen von wahrem Verbrennen und verpuffendes Geräuſch Statt finden. Iſt die Entziehung des Sauerſtoffs der Salpeterſäure vollkommen, ſo tritt ihre Grundlage, der Salpeterſtoff, gasförmig aus, und iſt ſie unvollkommen, ſo entwickelt ſie ſich als Salpetergas oder oxydirtes Stickſtoffgas. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden verbindet ſie ſich zu einer Reihe von Salzen, die ſich dadurch auszeichnen, daſs ſie im Glühen Sauerſtoffgas fahren laſſen, mit Schwefelſäure übergoſſen Salpeterſäure entwickeln laſſen, und mit oxydirbaren oder verbrennlichen Körpern der Glühhitze ausgeſetzt, deren Verbrennen auf eine ſehr lebhafte mit Verpuffen begleitete Art befördern. Sie ſoll nach Cavendiſh in 100 Theilen 75 Theile Sauerſtoff und 25 Theile Salpeterſtoff oder Stickſtoff enthalten. Inzwiſchen enthält die ſtärkſte Salpeterſäure, die man bis jetzt hat darſtellen können, beynahe noch 9½ Procent Waſſer.

Noch iſt eine Eigenſchaft der reinen concentrirten Salpeterſäure zu erwähnen, nämlich die, daſs ſie eine gewiſſe Menge ſalpetriger Säure aufnimmt, und davon nicht nur röthlich gelb wird, ſondern auch das Vermögen erhält, röthliche oder gelbe Dämpfe auszuſtoſsen, welche den Raum über der Säure in der Flaſche, worin eine ſolche Säure aufbewahrt wird, anfüllen und eben ſo färben. Von einer gleichen Beſchaffenheit iſt die

Säure, welche auf die §. 191. angeführte Weise gewonnen wird. Um sie von der salpetrigen Säure zu befreyen, so gebe man sie in eine saubere Retorte und erhitze sie so lange, als noch röthliche Nebel übergehen; der Rückstand in der Retorte ist ganz wasserklar und die reinste Säure von den angeführten Eigenschaften. Wenn man die röthlich gelbe Salpetersäure mit Wasser allmählig vermischt, so erhitzt sie sich wie die wasserklare, und stößt noch häufiger röthliche Dämpfe aus als zuvor; dabey wird sie zuerst grün, bey mehr zugesetztem Wasser blau, und endlich verschwindet alle Farbe. Uebrigens besitzt sie die angeführten Eigenschaften der weissen, farbenlosen.

§. 194.

Prüfung der Salpetersäure auf mögliche Verunreinigungen.

Die gewöhnlichen und möglichen Verunreinigungen der Salpetersäure sind die durch Salzsäure, Schwefelsäure und durch Wasser, wodurch im letztern Falle die Säure zu verdünnt und geschwächt wird.

Die Verunreinigung durch Salzsäure wird das Hinzutröpfeln einer Auflösung von salpetersaurem Silber zu etwas der zu prüfenden mit 6 Mahl so viel destillirtem Wasser verdünnten Salpetersäure, durch einen weissen geronnener Milch ähnlichen Niederschlag von salzsaurem Silber entdecken lassen; die durch Schwefelsäure wird ein Zusatz von salpetersaurem Baryt zu der auf besagte Weise verdünnten Salpetersäure durch einen sich dabey bildenden Niederschlag von schwefelsaurem Baryt darthun. Was aber die Beymischung einer grossen Portion Wasser anbelangt, so wird man diese, durch ein sich bey der Prüfung zeigendes bedeutend geringeres specifisches Gewicht oder durch die bedeutend geringere Fähigkeit, eine bestimmte Menge einer Salzbase, die von einer gleichen Menge starker Salpetersäure gesättigt wird, zu neutralisiren, entdecken können.

Sollte man auch veranlaſst werden, die Salpeterſäure auf Eiſenoxydgehalt zu prüfen, ſo kann dieſes leicht dadurch geſchehen, daſs man eine Portion davon mit Ammonium bis zum Hervorſtechen einer nur geringen Menge Säure ſättigt, hierauf einige Tropfen einer Auflöſung von blauſaurem Eiſenkali hinzufügt: ein merklich blauer Niederſchlag von blauſaurem Eiſenoxyde wird über den Eiſengehalt der geprüften Säure keinen Zweifel mehr übrig laſſen.

c) Von der Phosphorſäure.

(Vollkommene Phosphorſäure. Knochenſäure. *Acidum phosphoricum. Acidum phosphori. Acidum phosphori perfectum. Acidum oſſium.*)

§. 195.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Bald nach der Entdeckung des Phosphors gegen das Ende des 17ten Jahrhunderts ſcheint Boyle ſchon die durchs Verbrennen des Phosphors ſich bildende Phosphorſäure und mehrere ihrer auflöſenden Eigenſchaften auf andere Körper gekannt zu haben; jedoch ohne daſs ſie damahls zur allgemeinen Kenntniſs gekommen wäre.

M. ſ. hierüber Gmelin's Geſchichte der Chemie, 2ter Band S. 86, und *Experiments discovering a ſtrange ſubtility of parts in the glacial noctiluca*, Sect. X. Works, B. IV. S. 81.

Erſt 1712 ſcheint ſie durch Homberg, der ſie auf dieſelbe Weiſe bereiten lehrte, bekannter geworden zu ſeyn.

M. ſ. hierüber in den anatomiſchen, chemiſchen und botaniſchen Abhandlungen der franzöſiſchen Akademie B. IV. S. 81—95, und Crell's neues chemiſches Archiv B. I. S. 70 und ſo ferner 91 und folg., auch Wiegleb's Geſchichte der Chemie, 1. Band 2. Theil S. 144 und folg.

1740 war Markgraf bemüht, die Phosphorsäure aus dem Harnsalze, einer Verbindung von Phosphorsäure, Ammonium und Natron, die er noch nicht kannte, und bey der er blos Ammonium mit der Säure in Verbindung glaubte, durchs Verjagen des Ammoniums in der Hitze darzustellen.

M. s. hierüber die Abhandlungen der königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom J. 1746.

1769 wurde durch Scheele die Phosphorsäure in den thierischen Knochen in Verbindung mit dem Kalke entdeckt, aber nicht durch ihn selbst bekannt gemacht; daher es eine Zeitlang zweifelhaft blieb, wer der eigentliche Erfinder sey, ob er, oder Gahn, da sich dieser als den Erfinder der Zerlegung der Knochen und der Abscheidung der Säure daraus späterhin öffentlich angab; bis endlich Erhardt bewies, dass Scheele in einem Briefe an Gahn ihm diese Entdeckung mitgetheilt habe. Das entdeckte, späterhin verbesserte und 1775 bekannt gemachte Verfahren bestand darin, die weiss gebrannten Knochen in Salzsäure oder Salpetersäure bis zur Sättigung aufzulösen, zu der Auflösung Schwefelsäure zu giessen, so lange als noch ein Niederschlag entstände, alsdann die Flüssigkeiten auf schickliche Art vom entstandenen schwefelsauren Kalke zu trennen, zu verdunsten und die abgeschiedene Säure durch schickliche Handgriffe rein darzustellen.

M. s. hierüber Torbern Bergmann's Anmerkung zu Scheffer's chemischen Vorlesungen S. 292 und S. 367 f.; Scheele physische und chemische Werke B. II. S. 17 f.; die *medic. Commentar.* einer Gesellschaft Aerzte in Edinburg, Altenburg 1776. T. III. St. I. S. 97 f.; Erhardt in dessen Beyträgen zur Naturkunde und den damit verwandten Wissenschaften B. I. S. 77 f.; Hannöverisches Magazin 1780. St. 7. und endlich v. Crell's chemisches Journal Th. I. S. 25 u. f. f.

1777 machte Nicolaus das Verfahren, welches anfangs Mehreren nicht hatte gelingen wollen, die Phosphorsäure aus den Knochen blos mit Schwefelsäure zu

ſcheiden, ausführlich bekannt; doch ſchrieb er dazu bloſs ſchwarz gebrannte Knochen anzuwenden und auf 2 Theile Knochen 1 Theil concentrirte Schwefelſäure zu nehmen, vor.

M. ſ. Rozier's *obſervat.* T. XII. 1778. Vol. II. pag. 449.

1781 gab Wiegleb zuerſt die Veranlaſſung zur leichtern und beſſern Reinigung der aus den Knochen durch Schwefelſäure geſchiedenen Phosphorſäure von ſchwefelſaurem und phosphorſaurem Kalke, welches dieſe nach dem dahinnigen Verfahren ausgeſchiedene Phosphorſäure noch immer enthält, indem er vorſchlug, ſolche mit kohlenſtofffaurem Ammonium zu ſättigen, die ſich hierdurch abſondernde Kalkverbindung durchs Filtriren abzuſcheiden, hierauf das entſtandene flüſſige phosphorſaure Ammonium zur Trockne zu verdunſten, durchs Glühen das Ammonium von der Phosphorſäure zu trennen, und die letztere rein darzuſtellen.

M. ſ. hierüber Crell's neueſte Entdeckungen in der Chemie, Th. II. S. 5 ff.

Mehrere Chemiker, als Dollfuſs, Richter, Hagen, Struve, Schiller, Trommsdorff, Fiſcher u. ſ. f., gaben hierauf verſchiedene Verfahrungsarten, die aus den Knochen geſchiedene Phosphorſäure von dem ſie verunreinigenden ſchwefelſauren und phosphorſauren Kalke zu reinigen; jedoch waren dieſe theils zu weitläufig, theils lieferten ſie doch keine von ſchwefelſaurem Kalk ganz reine Säure, ſelbſt die von Struve gegebene nicht, zu Folge welcher die zur Syrupsconſiſtenz verdickte Säure mit Weingeiſt zur Abſonderung des ſchwefelſauren Kalks verſetzt wird. Obwohl nun dieſes von einigen andern Chemikern angewendet wurde, ſo blieb das Wiegleb'ſche Verfahren immer noch das beſſere, daſs ſelbſt daſſelbe auch von den Herausgebern der *Pharmacopoea boruſſica* 1799 mit benutzt und aufgeführt wurde,

M. ſ. hierüber a. e. a. O. S. 75.

Um das Jahr 1799 machten Fourcroy und Vauquelin die intereſſante Entdeckung des in Säuren leicht auflöslichen ſauren phosphorſauren Kalks, welcher ſelbſt dann entſtehe, wenn Schwefelſäure in Ueberſchuſs mit den Knochen in Berührung geſetzt werde, und daſs die ſich beym Verdunſten der aus den Knochen geſchiedenen Phosphorſäure ausſcheidenden glänzenden Schuppen, nicht, wie man ſonſt glaubte, Gyps, ſondern dies ſaure phosphorſaure Kalk wäre, welches durch Aetzammonium und andere reine Alkalien als neutrales phosphorſaures Kalk ausgeſchieden werde. Theils durch dieſe, theils durch andere Erfahrungen geleitet, gaben ſie dem Wiegleb'ſchen Verfahren, die Phosphorſäure aus den Knochen zu ſcheiden, und die Säure durch kohlenſtofffaures Ammonium zu reinigen, eine gröſsere Beſtimmtheit.

M. ſ. hierüber das Journal *de la ſociété de Pharmaciens de Paris*, An. V. Tom. I. pag. 64, und die Ueberſetzung davon in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, Band 6. St. 2. S. 222 u. f.

Sehr verſchieden waren die Meinungen der Chemiker über das beym Ausſcheiden der Phosphorſäure aus den Knochen zu wählende Verhältniſs der Schwefelſäure zu den Knochen: ſo ſchrieb Nicolaus auf 2 Theile gebrannte Knochen 1 Theil Vitriolöl vor.

M. ſ. Rozier's *obſervat.* T. XII. 1778. Vol. II. p. 149 u. f.

Fourcroy und Vauquelin gaben auf 5 Theile Knochen 2 Theile Vitriolöl als zur Abſcheidung der Säure nöthig an.

M. ſ. am oben angeführten Ort.

Richter glaubte, in Folge ſeiner Verſuche und Berechnungen, zur Abſcheidung der Phosphorſäure aus 5 Theilen gebrannten Knochen 3—4 Theile concentrirte Schwefelſäure nöthig zu haben. Ein Verhältniſs, das

das auch von mehrern andern Scheidekünstlern als richtig angesehen wurde.

M. s. hierüber dessen Abhandlung im Berlinischen Jahrbuche für die Pharmacie, 1800. S. 56—59.

Wiegleb, Schrader, Dörfurth, die Herausgeber der *Pharmacopoea borussica*, und Funke gaben demjenigen Verhältnisse den Vorzug, welchem zu Folge auf 3 Theile gebrannte Knochen 2 Theile concentrirte Schwefelsäure zur Abscheidung der Phosphorsäure genommen werden, und wirklich ist auch dieses nach meinen eigenen Erfahrungen das bessere.

M. s. Demachy Laborant im Grossen, II. B. IV. Th. S. 591. Trommsdorff's Journal V. B. II. St. S. 90. *Pharmacopoea borussica* 1799. S. 75. Dörfurth's neues deutsches Apothekerbuch, 2. Theil 1ste Abtheilung, S. 199 d. Not. und Trommsdorff's Journal 16. Band 1. Stück, S. 115 ff.

Noch wurden von mehrern Chemikern Versuche angestellt, auf andern Wegen als den bis jetzt angeführten, besonders durch doppelte Wahlverwandtschaft, die Phosphorsäure aus den Knochen zu scheiden. Unter ihnen versuchte vorzüglich von Crell durchs Digeriren mit kohlenstofffaurem Ammonium, und Delkeskamp durchs Digeriren mit schwefelsaurem Ammonium die gebrannten Knochen zu zerlegen, und die Phosphorsäure an das Ammonium zu binden, aus welchem dann durchs Erhitzen die Säure leicht darzustellen gewesen wäre; allein ohne einen hinreichenden Erfolg.

M. s. hierüber *Act. Academ. elect. mogunt.* 1778 und 1779. S. 60. Crell's chemisches Journal Th. II. S. 157, und Crell's chemische Annalen 1789. II. B. S. 26.

Noch hat Berzelius 1806 ein Verfahren angegeben, die Phosphorsäure aus den Knochen zu scheiden, das aber gewiss nicht nur umständlicher und kostspieliger ist, als das mit Anwendung der Schwefelsäure und kohlenstofffauren Ammoniums, sondern auch keine reine, sondern bleyhaltige Säure giebt. Zu Folge desselben

ſollen gebrannte Knochen in Salpeterſäure bis zur Sättigung durch Hülfe der Wärme aufgelöſt, zu der Auflöſung eſſigſaures Bley, ſo lange noch ein Niederſchlag erfolge und bis die Flüſſigkeit ſüſslich zu ſchmecken anfange, gegeben, das Ganze hierauf zur völligen Zerlegung des phosphorſauren Kalks einige Stunden digerirt, und der wohlausgewaſchene Niederſchlag aus phosphorſaurem Bley nach dem Trocknen mit ½ ſeines Gewichts durch das Zehnfache ihres Gewichts Waſſer verdünnte Schwefelſäure zur Abſcheidung der Phosphorſäure digerirt werden.

M. ſ. hierüber Benens *Analyſe in Afhandlingar en fyſik, kemi och mineralogie. Utgifne af* W. Hiſinger *och* J. Berzelius, *förſta delen. Stockholm, trykte hos* Henrick H. Nordſtröm 1806. 8. p. 195, und überſetzt in Gehlen's Journal für Chemie und Phyſik, 5. B. 1807. S. 54. 55.

Trommsdorff verbeſſerte 1810 das Verfahren Berzelius unter andern durch Weglaſſung der Salpeterſäure, wodurch es weit praktiſcher und vortheilhafter wurde, ſo daſs die Phosphorſäure beynahe nur halb ſo theuer zu ſtehen kam als bey den vorherigen Verfahrungsarten.

M. ſ. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 19. B. 1. St. S. 14—22.

Bucholz überzeugte ſich 1811 durch Verſuche auch von der Trommsdorff'ſchen Angabe und fand das Berzelius-Trommsdorff'ſche auch im Vergleich mit dem Wiegleb'ſchen Verfahren weit vortheilhafter, ſo daſs er es als Vorſchrift in d. B. gehörigen Orts aufgeſtellt hat.

Bey Anwendung der beſſern dieſer Bereitungsarten, der Wiegleb'ſchen oder Berzelius-Trommsdorff'ſchen, läſst ſich wohl eine zu gewiſſen Zwecken genugſam reine Phosphorſäure darſtellen; jedoch iſt ſolche nicht rein genug zu einem innerlichen medicinſchen und rein chemiſchen Gebrauche, zu welchem Be-

hufe ſie durch Oxydation des reinen Phosphors gewonnen werden muſs.

Dieſen Zweck erreicht man auf mehrfache Weiſe:

1) Durchs Verbrennen des Phosphors unter einer Glasglocke. Dieſe Art Phosphorſäure zu bilden, iſt zwar, wie ſchon oben angeführt worden, die ältere, durch Lavoiſier weſentlich verbeſſerte Methode, die aber ohngeachtet dieſer und mehrerer anderer Verbeſſerungen, die Trommsdorff, Weſtrumb, Göttling und Pelletier vorgeſchlagen haben, dennoch nicht praktiſch für den Apotheker iſt, da ſie weder auf eine kurze, noch vortheilhafte Art Phosphorſäure liefert.

M. ſ. hierüber Lavoiſier in den *Mémoires de l'Academie de Paris* 1780. p. 549, und ebend. 1783. p. 416, überſetzt in Grell's chemiſchen Annalen 1787. I. Band S. 258, und ebendaſelbſt 1789. II. B. S. 68; ferner Trommsdorff's Journal der Pharmacie, I. B. 2. St. S. 95 u. fg. Weſtrumb's Handbuch der Apothekerkunſt, S. 874. Göttling's praktiſche Vortheile u. ſ. f. II. Samml. S. 126, ebendaſelbſt S. 50 u. f. f. und Pelletier in Göttling's Almanach a. d. Jahr 1788. S. 2.

2) Läſst ſich die Oxydation des Phosphors bewerkſtelligen durch Salpeterſäure, wie Lavoiſier zuerſt 1780 dargethan hat. In dieſer Abſicht wird mäſsig concentrirte aus gleichen Theilen rauchender Salpeterſäure und Waſſer gemiſchte Salpeterſäure in einer Tubulatretorte mäſsig erhitzt und allmählig bey Portionen von 10 Gran zerſtückter Phosphor ſo lange hinzugefügt, als ſolcher noch aufgelöſt und in Säure verwandelt wird; hierauf wird zur Verflüchtigung der etwa noch unzerſetzt zugegen ſeyenden Salpeterſäure und der anhängenden ſalpetrigen Säure die Flüſſigkeit hinreichend erhitzt, worauf die Phosphorſäure rein zurückbleibt. Auch dieſes Verfahren iſt nicht völlig praktiſch für den Apotheker; denn es iſt nicht nur ſehr koſtſpielig, ſondern auch nicht ſelten mit groſser Gefahr verknüpft.

Indeſſen läſst ſich doch nach dieſem Verfahren in den Händen eines behutſamen Arbeiters ſehr gut die Phosphorſäure gewinnen und iſt vorzüglich dann mit Nutzen anwendbar, wenn ſie ſchnell bereitet werden ſoll. Auch haben ſie die Herausgeber der preuſsiſchen Pharmacopöe aufgenommen.

M. ſ. hierüber Lavoiſier in den *Mémoires de l'Academie* 1780, und überſetzt in v. Crell's chemiſchen Annalen 1787 1. Band; ferner Trommsdorff's pharmaceutiſche Experimentalchemie 1796. S. 198. XXXVIII.; *Pharmacopoea boruſſica* 1813. S. 81.

3) Läſst ſich die Oxydation des Phosphors bewerkſtelligen durchs Zerfließen oder langſame Verbrennen deſſelben an der Luft, indem man ihn an einem dunkeln kühlen Orte auf eine ſchickliche, unten zu beſchreibende, Art der atmoſphäriſchen Luft ausſetzt. Pelletier hat das beſte Verfahren, dieſes zu bewirken, angegeben.

M. ſ. hierüber Pelletier's Abhandlung *ſur les préparations des acides phosphoriques et phosphoreux* in den *Annales de Chimie*, Tom. XIV. p. 113 u. f. f.

Da jedoch bey dieſem Zerfließen der Phosphor nicht in den Zuſtand der Phosphorſäure, ſondern der phosphorigen oder unvollkommenen Phosphorſäure übergeht, ſo iſt zur Verwandlung derſelben in Phosphorſäure nöthig, ſie noch mit Salpeterſäure zu kochen, wozu Bucholz 1799 eine beſtimmte Vorſchrift gegeben hat.

M. ſ. deſſen Beyträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, I. Heft, 1799. S. 69.

Durch Verbindung dieſer letzten beiden Verfahrungsarten läſst ſich die reine Phosphorſäure zum mediciniſchen Gebrauche am ſicherſten und vortheilhafteſten gewinnen, beſonders wenn die Arbeit keine Eile hat.

§. 196.

Beste Darstellungsart der Phosphorsäure aus den Knochen durch Schwefelsäure.

Das beste Verfahren, die Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum*) aus den Knochen rein darzustellen, scheint folgendes zu seyn: Man rühre 2 Theile (2 Pfund) fein gepülverte weiss gebrannte Knochen in einem steinernen wohl glasurirten Topfe oder gläsernen Kolben mit 8 Theilen (8 Pfund) Wasser an, setze hierauf 1 Theil (1 Pfund) reine englische Schwefelsäure, oder durchs Kochen von der wasserleeren Schwefelsäure befreyete nordhäuser Schwefelsäure von 1,840 bis 1,850 Eigenschwere hinzu, stelle das etwas erwärmte Gemisch im Sandbade in Digestion, erhalte es darin unter öfterem Umrühren mit einem saubern hölzernen, besser noch gläsernen Spatel, oder in dessen Ermangelung mit einer starken Glasröhre 2 bis 3 Tage, verdünne hierauf das Gemenge mit halb so viel als es beträgt, reinem warmen Wasser, und gebe es auf einen sauberen, vorher nass gemachten Spitzbeutel. Läuft bey etwas Rütteln des Beutels nichts mehr ab, so bringe man den Rückstand wieder in das vorige Gefäss zurück, rühre ihn mit so viel frischem warmen Wasser, dass er damit einen dünnen Brey bildet, wieder an, gebe solchen abermahls auf den Spitzbeutel und verfahre mit dem Rückstande noch einmahl auf gleiche Weise. Die hierdurch erhaltenen sauren Flüssigkeiten gebe man in das vorige Gefäss zurück, oder wenn solches nicht geräumig genug dazu ist, in ein anderes von gleicher Materie, setze nun allmählig, unter beständigem Umrühren, eine filtrirte Auflösung aus 3 Theilen (3 Pfund) essigsaurem Bley (Bleyzuoker) in 6 Theilen (6 Pfund) Wasser hinzu, und stelle das Ganze noch 8 bis 12 Stunden in Digestion. Hierauf sondere man die Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage von phosphorsaurem Bley durch ruhiges Abgiessen ab, wasche ihn noch 1 bis 2 Mahl mit

Waſſer aus, ſetze ihn hierauf mit 15 Unzen auf die §. 184. angezeigte Art gereinigter Schwefelſäure, die durch 8 Mahl ſo viel reines Waſſer verdünnt worden iſt, 48 Stunden in lebhafte Digeſtion, ſondere alsdann durch ruhiges Abgieſsen die ſaure Flüſſigkeit von dem am Boden liegenden ſchwefelſauren Bleye, und waſche dieſes noch 1 bis 2 Mahl mit ſo viel als die erſte Flüſſigkeit betrug, reinem Waſſer aus. Die ſämmtlich erhaltenen, die Phosphorſäure enthaltenden, Flüſſigkeiten verdunſte man in einem blanken kupfernen Keſſel bis zu 2 Theilen (2 Pfund), doch ſo, daſs die letzten Abwaſchflüſſigkeiten zuerſt bis zur Concentration der erſten ſauren Flüſſigkeit eingedickt werden, gebe ſie hierauf in eine gläſerne Flaſche oder Kolben und ſetze zur Abſonderung eines Hinterhalts von Bley und aufgelöſtem Kupfer ſchwefelwaſſerſtoffhaltiges Waſſer allmählig ſo lange hinzu, bis etwas der filtrirten ſauren Flüſſigkeit nicht mehr davon verändert wird, d. h., keinen dunkel gefärbten Niederſchlag oder Veränderung der Farbe mehr bewirkt. Dieſen Zweck wird man durch 2 Theile (2 Pfund) davon ſicher erreichen. Dieſe gereinigte Säure wird nun durchs Filter vom Niederſchlage aus ſchwefelwaſſerſtoffhaltigem Bley und Kupfer getrennt, der Rückſtand noch mit etwas wenigem Waſſer ausgewaſchen, die ſaure Flüſſigkeit in eine Retorte, die davon nur zur Hälfte gefüllt wird, gegeben, bis zur ſtarken Syrupsconſiſtenz eingedickt, hierauf in einem geräumigen nur zur Hälfte davon gefüllt werdenden ſaubern heſſiſchen Schmelztiegel bey vorſichtig regiertem Feuer noch weiter eingedickt, endlich allmählig in glühenden Fluſs gebracht, einige Minuten darin erhalten und hierauf ſchnell auf ein reines kupfernes Blech dünn ausgegoſſen. Die erhärtete glaſig ausſehende noch warme Phosphorſäure, gebe man nun, wenn man ſie im trocknen Zuſtande aufbewahren will, ſchnell in ein wohl zu verſchlieſsendes trocknes, mit eingeſchliffenem Glasſtöpfel verſehenes Glas und hebe ſie unter dem Namen trockne Phosphorſäure

(*Acidum phosphoricum ficcum*) auf. Beſtimmt man ſie aber zum Gebrauche im flüſſigen Zuſtande, ſo löſe man ſie in 3 Theilen heiſsem Waſſer auf, filtrire die Auflöſung und hebe dieſe unter dem Namen flüſſige concentrirte Phosphorſäure (*Acidum phosphoricum concentratum liquidum*) auf, welche alsdann mit gleichem Gewicht Waſſer verdünnt die verdünnte Phosphorſäure (*Acidum phosphoricum dilutum*) liefert.

Man wird auf dieſe Art bey 6 Unzen glaſige Phosphorſäure aus 2 Pfund gebrannten Knochen ausſcheiden können, aus welchen nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Abſcheidung der Phosphorſäure mit 1 Pfund Schwefelſäure und Anwendung des Ammoniums zur Reinigung der Säure nur $4\frac{1}{2}$ Unzen und durch Zerlegung mit $1\frac{1}{3}$ Pfund Schwefelſäure und ebenfalls mit Ammonium angeſtellter Reinigung nur $5\frac{1}{2}$ Unzen glaſige Phosphorſäure erhalten wird, und die, obſchon ſie einen Hinterhalt von Kieſelerde beym Glühen aus den Gefäſsen aufgenommen hat, zur Darſtellung des Phosphors und zum äuſsern Gebrauch ſehr gut anwendbar und rein genug iſt.

Die von dem gebildeten phosphorſauren Bley getrennten, die Eſſigſäure des angewendeten eſſigſauren Bleys enthaltenden Flüſſigkeiten können nun mit Potaſchenauflöſung neutraliſirt zur Abſonderung eines durchs Kali ausgeſchiedenen Antheils Bleyoxyds und Kalks filtrirt zur Trockne verdunſtet und als unreines, einen Hinterhalt von Bleyoxyd enthaltendes, eſſigſaures Kali zur Ausſcheidung der Eſſigſäure durch Schwefelſäure aufbewahrt werden. Dieſes erſetzt die Koſten des angewendeten eſſigſauren Bleys beynahe ganz.

Uebrigens iſt es noch zu bemerken, daſs der, welcher nicht in chemiſchen Arbeiten geübt iſt, und deshalb befürchten muſs, bey Anwendung des vorgeſchriebenen Verfahrens keine von Bley und Kupfer freye Phosphorſäure darſtellen zu können, beſſer thun wird, ſich des bey den geſchichtlichen Anführungen angegebenen Wiegleb'ſchen Verfahrens zu bedienen, wenn

auch nicht geläugnet werden kann, dafs eine Spur von Bley und Kupfer bey der Anwendung der Phosphorsäure zum äufsern Gebrauche und zur Darstellung des Phosphors gar keinen Nachtheil befürchten läfst.

§. 197.

Beste Darstellungsart der reinen Phosphorsäure bey Anwendung des Phosphors selbst.

Die beste Verfahrungsart, um die reinste Phosphorsäure durch unmittelbare Anwendung des Phosphors selbst darzustellen, dürfte wohl die folgende seyn:

Man nehme eine beliebige Menge kegelförmig zulaufender Glasröhren, die 4 Zoll Länge und an dem einen Ende 2, am andern 1 Linie Weite haben, gebe in jede eine Phosphorstange, und stelle die sämmtlichen Glasröhren in einen weiten Trichter neben einander. Sollte es aber an solchen Glasröhren fehlen, so nehme man andere saubere Glasröhren, stelle sie an die Trichterwand in einiger Entfernung, so dafs man ein Phosphorstängelchen zwischen jedes Paar Röhren stellen kann, senkrecht gelehnt rings um den Trichter, befestige sie auf irgend eine Art, damit sie unverrückt stehen und stelle hierauf in jeden Raum, den 2 von einander abstehende Glasröhren bilden, ein Stängelchen Phosphor senkrecht. Auf diese oder auf die vorige Weise zugerichtet; stelle man den Trichter auf ein sauberes Glas, das vorher in eine grofse Schüssel mit etwas wenigem Wasser gestellt worden ist, bedecke den Trichter zur Abhaltung des Staubes mit einer schicklichen Glastafel, oder beide, den Trichter und das untergesetzte Glas, mit einer tubulirten Glasglocke, deren Mündung, um den freyen Zugang der Luft zu befördern, nicht verschlossen seyn darf. Den ganzen Apparat stelle man nun an einen feuchten Ort im Keller, wo die Temperatur der Luft höchstens 10° Reaumur über den Gefrierpunkt haben darf, und lasse ihn so daselbst stehen, bis entweder aller Phosphor in

Säure zerfloſſen iſt, oder bis wenigſtens eine hinreichende Menge davon den Zuſtand der Säure angenommen hat. Nach dem Betrage der Menge des angewendeten Phosphors, dem mehr oder weniger Feuchtſeyn der Luft, und der mehr oder weniger erhöheten Temperatur wird die Verwandlung deſſelben in Säure binnen 1, 2, bis 3 Wochen vollendet und er als Flüſſigkeit in das unterſtehende Glas abgefloſſen ſeyn. Dieſes 4 bis 5 Mahl ſo viel als der angewendete Phosphor betragende Flüſſige, ſtellt eine Auflöſung der phosphorigen oder unvollkommenen Phosphorſäure (*Acidum phosphorosum*, *Acidum phosphori imperfectum*) in Waſſer dar, zu deren Umwandlung in vollkommene Phosphorſäure noch eine fernere Oxydation durch Salpeterſäure nöthig iſt. Um dieſen Zweck zu erreichen, fülle man die erhaltene ſaure Flüſſigkeit in eine davon bis auf $\frac{2}{3}$ Theile ihres Raumes gefüllt werdende Tubulatretorte, ziehe 1 Drittel von der Wäſſerigkeit der Säure ab, ſetze nun durch den Tubulus zu der Säure von jeder Unze des angewendeten und zerfloſſenen Phosphors 2 Unzen völlig reine Salpeterſäure von 1,200 bis 1,250 Eigenſchwere, und erhitze das Ganze im Sandbade ſo lange, als noch rothe Dämpfe entwickelt werden. Hierauf tröpfle man behutſam noch einige Tropfen Salpeterſäure zu der heiſsen Flüſſigkeit; erfolgt dadurch, wenigſtens bey einer ſtärkern Erhitzung, keine Entwickelung von rothen Dämpfen ſalpetriger Säure mehr, ſo iſt die Oxydation des Phosphors als vollendet anzuſehen; gegentheils muſs noch auf jede Unze angewendeten und zerfloſſenen Phosphors $\frac{1}{2}$ bis 1 Unze Salpeterſäure hinzugefügt und das Ganze auf gleiche Weiſe behandelt werden. Iſt die Verwandlung der phosphorigen Säure in Phosphorſäure vollendet, ſo ſetze man die Erhitzung des Inhalts der Retorte ſo lange fort, als noch ſaure Tropfen von unzerlegter Salpeterſäure oder ſalpetriger Säure übergehen. Iſt dieſer Zeitpunkt eingetreten, ſo gieſse man den ſauren Inhalt der Retorte in ein gewogenes Glas aus und

wenn sie dazu schon zu dickflüssig ist, verdünne man sie vorher mit etwas wenigem Wasser, nehme ein gewogenes Quantum davon, verdunste und schmelze es in einem gewogenen Glase oder irdenen Schälchen, berechne nun nach der dadurch erhaltenen trocknen Säure den Gehalt derselben in der sämmtlichen flüssigen Säure, bestimme ihn, entweder durch Zusatz von noch etwas Wasser, oder durch noch fortgesetztes Verdunsten so, dass er den vierten Theil des Flüssigen ausmacht, und hebe die Säure endlich in einem saubern Glase wohl verwahrt unter dem Namen reine flüssige concentrirte Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum purum liquidum*) auf.

Man wird auf diese Weise von einem Theile Phosphor so viel flüssige Säure von angeführter Stärke erhalten, dass sie 2½ Theile glasige Phosphorsäure enthält. Das Verdunsten der Säure darf hierbey deshalb nicht zu weit fortgesetzt werden, weil sie sonst durch die Kieselerde der Gefäfse mehr oder weniger verunreinigt werden würde.

§. 198.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darstellung der Phosphorsäure aus den Knochen und aus dem Phosphor.

Bey der Digestion der fein gepülverten weifs gebrannten Knochen mit verdünnter Schwefelsäure, tritt zuerst ein Antheil Schwefelsäure an das Kalk des in den Knochen enthaltenen kohlenstofffauren Kalks und bildet damit schwefelfaures Kalk, das in der Flüssigkeit gröfstentheils zu Boden sinkt, während dessen die vorher mit dem Kalk verbundene Kohlenstofffäure frey wird, gasförmig entweicht, und das sich bey dieser Arbeit zeigende Aufbrausen verursacht. Der andere Theil Schwefelsäure bemächtigt sich eines Theils Kalks des phosphorsauren Kalks, und bildet damit ebenfalls schwefelsaures Kalk; die dadurch frey werdende Phosphorsäure verbindet sich ihres Theils mit einem andern An-

theile vom phosphorsauren Kalk zum sauren phosphorsauren Kalk, der der zerlegenden Einwirkung selbst einer unverhältnifsmäfsig grofsen Menge Schwefelsäure beynahe gänzlich widersteht, und in dem zur Verdünnung der Schwefelsäure angewendeten Wasser aufgelöst bleibt. Wird nun diese Flüssigkeit mit essigsaurem Bley in Berührung gesetzt, so tritt nicht nur die freye Phosphorsäure an das Bley und bildet damit in der Flüssigkeit zu Boden fallendes phosphorsaures Bley, sondern auch die des neutralen phosphorsauren Kalks, welches durch die von der Phosphorsäure ausgeschiedene und frey gewordene, an das Wasser des Gemisches getretene, Essigsäure des essigsauren Bleyes aufgelöst gehalten wird, tritt durch sogenannte doppelte Wahlverwandtschaft mit dem Bley eines Antheils essigsauren Bleyes zum phosphorsauren Bley in Verbindung, während dessen das Kalk an die Essigsäure dieses Antheils zugesetzten essigsauren Bleyes tritt und damit auflösliches essigsaures Kalk bildet. War überschüssige Schwefelsäure in der Flüssigkeit zugegen, so tritt auch diese an einen Antheil des essigsauren Bleyes und fällt als schwefelsaures Bley zu Boden, welches auch durch doppelte Wahlverwandtschaft mit der Schwefelsäure eines Theils aufgelösten schwefelsauren Kalks erfolgt. Damit die Absonderung der Säure vom phosphorsauren Kalk vollständig geschehe, so wird nicht nur ein Ueberschufs von essigsaurem Bley, welcher bey der oben angeführten zuzusetzenden Menge von essigsaurem Bley Statt findet, mit der phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit in Berührung gesetzt, sondern auch, um einen Antheil etwa bey Absonderung der freyen Phosphorsäure niedergefallenes neutrales phosphorsaures Kalk in der freyen Essigsäure der Flüssigkeit wieder aufzulösen, das ganze Gemisch eine Zeitlang in Digestion gesetzt, wodurch die Austauschung der Bestandtheile einer jeden Spur phosphorsauren Kalks mit den Bestandtheilen eines Antheils essigsauren Bleyes möglich gemacht wird.

Das entſtandene phosphorſaure Bley wird durch die überwiegende Verwandtſchaft der zugeſetzten Schwefelſäure zum Bley des phosphorſauren Bleyes zerlegt, die ſich dabey zum beynahe unauflöslichen ſchwefelſauren Bley damit verbindet, während die ausgeſchiedene Phosphorſäure an das zur Verdünnung der Schwefelſäure angewendete Waſſer tritt, und dadurch leicht von letzterem getrennt werden kann. Die Abſonderung des Hinterhalts von Bley, welcher durch die Auflöſung eines geringen Antheils von ſchwefelſaurem Bley, den die freye Phosphorſäure aufgelöſt hält, bewirkt wird, und des, beym Verdunſten der phosphorſäurehaltigen Flüſſigkeit in einem kupfernen Keſſel aufgelöſten geringen Antheils Kupfer, durch ſchwefelwaſſerſtoffhaltiges Waſſer, beruhet auf der groſsen Verwandtſchaft des Schwefelwaſſerſtoffs zum Bley und Kupfer und auf der Unauflöslichkeit der dadurch entſtandenen Verbindung in der freyen Phosphorſäure. Das Verdunſten der verdünnten Auflöſung der von den beſagten Metallen gereinigten Phosphorſäure in einer Retorte geſchieht deshalb, weil dadurch die Concentration bey wenigerem Feuer, und ohne daſs man eine Beſchmutzung der Säure durch Staub, Kohliges und dergl. zu befürchten hätte, bewerkſtelligt wird. Das Concentriren der Säure aber bis zu dem angeführten Punkte vor dem gänzlichen Eindicken im Schmelztiegel iſt deshalb nöthig, weil man ſonſt theils einen zu groſsen Schmelztiegel, welches mit zu viel Verluſt von Säure verknüpft ſeyn würde, dazu anwenden müſste, theils die Säure im zu dünn flüſſigen Zuſtande durch den Tiegel dringen könnte. Eben ſo muſs auch das zu lange Erhalten der glühend flüſſigen Phosphorſäure im heſſiſchen Schmelztiegel darum vermieden werden, weil die Säure ſonſt zu viel Kieſelerde des Tiegels aufnimmt, wodurch ſie bey fortgeſetztem Schmelzen endlich in einen wahren glaſigen Zuſtand übergeht. Die Anwendung eines geräumigen Schmelztiegels muſs deshalb zum Eindicken und Schmelzen der

Phosphorsäure Statt finden, damit die besonders durch die entweichende überschüssige Schwefelsäure bald mehr, bald weniger stark schäumende Phosphorsäure nicht überlaufen könne. Was endlich noch das Filtriren der Auflösung von der auf besagte Art erhaltenen Phosphorsäure betrifft, so geschieht dies deshalb, damit sie von einem Theil beym Auflösen ausgeschieden werdender Kieselerde getrennt werde.

Der Vorgang bey der Darstellung der Phosphorsäure unter Anwendung des Phosphors selbst ist folgender: Wenn Phosphor einer Hitze von 30 bis 32° Reaumur beym Zutritt der Luft ausgesetzt wird, so entzündet er sich, und wird schnell in Phosphorsäure verwandelt, die mit grosem Geräusch umher fährt, und zum Theil sich verflüchtigt; da hingegen der Phosphor an einem feuchten Orte, im Keller oder anderswo, wo die Temperatur der Luft nur bis 10 höchstens 16 Grad Reaumur steigt, dem Luftzutritt ausgesetzt, nur sehr allmählig den Sauerstoff der atmosphärischen Luft anzieht, und damit phosphorige Säure bildet, die im Moment ihres Entstehens Feuchtigkeit aus der sie umgebenden Luft anzieht, und in den flüssigen Zustand übergeht. Ist aber die den Phosphor umgebende Luft zu trocken, so entweicht diese phosphorige Säure grösstentheils in weissen phosphorig riechenden Dämpfen, weshalb es zur Vermeidung des daraus entstehenden Verlustes nöthig wird, in die Nähe des zum Oxygeniren hingestellten Phosphors auf die vorgeschriebene Art ein Gefäs mit Wasser zu setzen. Da nun unter den angeführten Bedingungen die Einsaugung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft sehr langsam vor sich geht, so wird auch der mit dem Sauerstoff zum Sauerstoffgase verbundene Antheil Wärme und Lichtstoff nur allmählig frey, und bewirkt um den Phosphor ein blasses mit kaum merklicher Temperaturerhöhung begleitetes Leuchten. Damit nun die sich gebildet habende phosphorige Säure nicht den Phosphor bedecke, dadurch den Zutritt der

Luft abhalte, und deſſen fernere Verwandlung in Säure verhindere, ſo müſſen die Phosphorſtängelchen zum Abfließen der Säure auf die angezeigte Art ſenkrecht geſtellt werden. Sollte ſich der Phosphor dennoch bey der angeführten Temperatur entzünden, ſo iſt dieſes Folge von Statt gefundenem Reiben, Stoſsen u. dergl., aber nicht der erhöheten Temperatur ſelbſt, da ſie beym langſamen Verbrennen kaum um einige Grade Statt findet, wobey der Phosphor ſich nicht entzünden kann. Da jedoch der Phosphor durch äuſsere erſchütternde Urſachen ſich um ſo leichter entzündet, je höher ſeine Temperatur ſelbſt iſt, ſo iſt es allerdings beſſer, den Apparat mit dem zum Zerfließen beſtimmten Phosphor an keinen Ort zu ſtellen, wo die Temperatur über 10° Reaumur ſteigen könnte. Die abgeſonderte Lage und Stellung des Phosphors im Trichter iſt deshalb erforderlich, auf daſs, wenn ja eine durch irgend einen Umſtand herbeygeführte Temperaturerhöhung ein Phosphorſtängelchen zur Entzündung bringen ſollte, nicht der ganze Phosphor in Brand gerathen könne.

Die Umwandlung der phosphorigen Säure in Phosphorſäure durch Salpeterſäure beruhet darauf, daſs bey der erhöheten Temperatur die phosphorige Säure der Salpeterſäure einen Antheil Sauerſtoff entreiſst, der hinreichend iſt, ſie in Phosphorſäure zu verwandeln, wodurch die desoxydirte Salpeterſäure in den Zuſtand des Salpetergaſes übergeht, als ſolches entweicht, und bey Berührung mit der atmoſphäriſchen Luft rothe Dämpfe bildende ſalpetrige Säure durch Wiederaufnahme eines Theils Sauerſtoff aus derſelben, hervorbringt. Um die Wirkung der Salpeterſäure auf die phosphorige Säure oder dieſer auf jene zu verſtärken, iſt die vorhergehende Abziehung eines Theils Wäſſerigkeit von der gebildeten phosphorigen Säure nöthig. Der Grund zur Vermeidung einer zu anhaltenden, mit zu groſser Temperaturerhöhung begleiteten, Behandlung der concentrirten Phosphorſäure in gläſernen oder irdenen Gefäſsen

liegt in dem Vermögen der Phosphorsäure, im glühenden Zustande Kieselerde aufzulösen, die bekanntlich jene Gefäfse als Bestandtheile enthalten.

§. 199.

Beschreibung der Eigenschaften der Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure ist im wasserfreyen Zustande ein ungefärbter, völlig durchsichtiger, fester Körper, der seinem Aeufsern nach dem Glase ähnelt, und in diesem Zustande auch glasige oder verglaste Phosphorsäure, auch Phosphorglas, genannt wird. Die durch schnelles Verbrennen mit Ausschlufs feuchter Stoffe gebildete Phosphorsäure nimmt die Gestalt weifser zarter schneeartiger Flocken an. In sehr wenigem Wasser aufgelöst, oder an der Luft zerflossen und der Kälte einige Zeit ausgesetzt, krystallisirt sie in federartigen, auch säulenförmigen Krystallen. Sie ist völlig geruchlos, schmeckt angenehm sauer und äufsert keine ätzenden und zerstörenden Eigenschaften auf die organischen Körper wie die Salpetersäure und Schwefelsäure. Sie besitzt eine Eigenschwere von 2,687, hat eine so grofse Verwandtschaft zum Wasser, dafs sie sich nicht nur mit Erhitzung darin auflöst, sondern auch sogar schnell an der Luft zu einer syrupsartigen Flüssigkeit zerfliefst. Sie ist sehr leicht schmelzbar, und dabey so feuerbeständig, dafs sie erst bey grofser Weifsglühhitze sich im zerstörten Zustande verflüchtigt. Bey niedriger Temperatur entziehen ihr die säurungsfähigen Substanzen ihren Sauerstoff nicht; aber in der Weifsglühhitze findet dieses durch Wasserstoff, Eisen, Zink und dergl. Statt, worauf die Darstellung des Phosphors beruhet, und zu welcher Desoxydation gewöhnlich die Kohle angewendet wird. Wird sie anhaltend lange in irdenen kieselerde- und alaunerdehaltigen Gefäfsen geschmolzen, so bildet sich durch Auflösung eines Antheils davon ein wahrer glasartiger Körper, der unschmackhaft und in

Wasser unauflöslich ist. In einen ähnlichen, jedoch milchweissen und undurchsichtigen Zustand geht die Phosphorsäure durchs Schmelzen über, wenn sie aus den Knochen gewonnen wurde, und noch schwefelsaures und phosphorsaures Kalk enthielt. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden verbindet sich die Phosphorsäure zu einer Reihe eigenthümlicher Salze, die sich vorzüglich dadurch auszeichnen, dass sie im Feuer zu Glas oder glasähnlichen Körpern schmelzen und mit Kohlen heftig erhitzt Phosphor entwickeln. Nach Rose enthält sie in 100 Theilen 46⅔ Phosphor und 53⅓ Sauerstoff. Die Eigenschwere der in 3 Theilen Wasser aufgelöften glasigen Phosphorsäure ist 1,200. Nach Lavoisier und Davy hingegen verbinden sich 100 Theile Phosphor mit 153—154 Theilen Sauerstoff.

§. 200.

Prüfung der Phosphorsäure auf mögliche Verunreinigungen.

Als mögliche Verunreinigungen der Phosphorsäure, besonders im flüssigen Zustande, können angesehen werden: 1) Die durch Schwefelsäure, wenn die aus den Knochen geschiedene Phosphorsäure nicht durchs Glühen gereinigt oder wenn die durch Anwendung des Phosphors bereitete Phosphorsäure mit einer schwefelsäurehaltigen Salpetersäure oxydirt worden war. 2) Die durch Salpetersäure, wenn die durch Oxydation mit Salpetersäure bereitete Phosphorsäure nicht bis zur völligen Verflüchtigung derselben erhitzt wurde. 3) Die durch phosphorsaures Kalk, wenn die Darstellung der Phosphorsäure aus den Knochen nicht nach der hier angeführten Methode, sondern nach der Wiegleb'schen so Statt fand, dass die Säure nicht gehörig mit Ammonium gesättigt und gereinigt wurde. 4) Die durch Kieselerde und Alaunerde, wenn die Phosphorsäure zu anhaltend in irdenen kieselerde- und alaunerdehaltigen Gefässen behandelt und geschmolzen wurde. 5) Die, wenn

wenn anstatt einer vollkommenen Phosphorsäure eine bloſse phosphorige Säure, die durchs Zerflieſsen des Phosphors an der Luft erhalten wurde, ausgegeben wird. 6) Die durch Bley und Kupfer, wenn die Phosphorsäure nach dem oben angeführten Verfahren aus den Knochen geschieden, und jene Stoffe nicht sorgfältig genug abgesondert wurden.

Um die erste Verunreinigung, die durch Schwefelsäure, zu entdecken, so tröpfle man eine Auflösung von salzsaurem Baryt zu einer Portion der zu prüfenden mit 4 Mahl so viel destillirtem Wasser verdünnten Phosphorsäure; erfolgt dadurch ein starker weiſser Niederschlag, so kann man auf die Gegenwart von Schwefelsäure schlieſsen.

Die zweyte Verunreinigung, die durch Salpetersäure, wird sich entdecken lassen, wenn man etwas einer solchen Säure in einem Retörtchen erhitzt, und dabey eine Säure destillirt, die wie Salpetersäure riecht und beym Neutralisiren mit Kali eine Flüssigkeit liefert, die die Eigenschaft besitzt, dem darin eingetauchten und wieder getrockneten Papier die Fähigkeit mitzutheilen, mit knisterndem Geräusch zu verbrennen.

Die dritte Verunreinigung, die durch phosphorsaures Kalk, läſst sich durchs Vermischen von etwas der zu prüfenden Säure mit Aetzammonium im Ueberschuſs darthun; erfolgt dadurch ein lockerer weiſser Niederschlag, der in heiſser Aetzkalilauge nicht, wohl aber in überschüssiger Salzsäure, auflöslich ist, so enthält die Säure phosphorsaures Kalk aufgelöst.

Die vierte Verunreinigung, die durch Alaunerde und Kieselerde, läſst sich folgender Maaſsen erweisen: Man setze zu etwas einer Auflösung von Phosphorsäure allmählig bis zum Ueberschuſs Aetzkalilauge; erfolgt dadurch anfangs ein weiſser gallertartiger Niederschlag, der sich zuletzt leicht wieder auflöst, so ist Alaunerde in der Säure. Man dampfe hierauf die entstandene Auflösung von phosphorsaurem Kali, nachdem man sie, falls

in Aetzkali unauflöslich gebliebenes phosphorſaures Kalk ausgeſchieden worden wäre, von dieſem durchs Filter befreyet und das überſchüſſige Kali durch Salzſäure neutraliſirt hat, in einer porcellanenen Schale zur Trockne, und löſe die erhaltene Salzmaſſe in Waſſer auf; bleibt hierbey ein ſtarker, körniger, trocken ſandig anzufühlender Rückſtand, ſo enthält die Säure Kieſelerde.

Die fünfte Verunreinigung, die durch Unterſchiebung der phosphorigen Säure anſtatt der vollkommenen Phosphorſäure, läſst ſich erkennen, wenn man etwas davon in einem porcellanenen Schmelztiegel eindickt, und hierauf bis zum Rothglühen erhitzt; wobey ein anhaltendes phosphoriſches Funkenſprühen und der Phosphorgeruch die Gegenwart der phosphorigen Säure nicht verkennen laſſen wird.

Die ſechste Verunreinigung, die durch einen Hinterhalt von Bley und Kupfer, wird ſich aus Folgendem zu erkennen geben: Man neutraliſire etwas der zu prüfenden Säure, ſo daſs die Säure nur noch wenig hervorſticht, und ſetze zu der Flüſſigkeit ſchwefelwaſſerſtoffgashaltiges Waſſer; erfolgt dadurch ein ſchwarzer Niederſchlag, der mit etwas Salpeterſäure und Salzſäure in einem Gläschen gekocht einen weiſsen Rückſtand läſst, ohne die Flüſſigkeit grün zu färben, ſo iſt Bley gegenwärtig; bleibt aber kein Rückſtand, und wird ſowohl die Flüſſigkeit grün gefärbt, als auch durch Eiſen Kupfer ausgeſchieden, ſo iſt dieſes zugegen; bleibt aber ein weiſser Rückſtand, und entſteht zugleich eine grüne Auflöſung, ſo ſind beide zugegen.

Eine etwa noch Statt findende zu groſse Verdünnung der flüſſigen Phosphorſäure, als die Vorſchrift beſagt, wird das geringere als das angeführte ſpecifiſche Gewicht und die geringere Neutraliſationsfähigkeit entdecken laſſen.

d) Von der Kohlenſtoffſäure.

(Kohlenſäure. Luftſäure. Fixe Luft. Kreideſäure. *Acidum carbonicum. Acidum aëreum. Aër fixus. Acidum cretae.*)

§. 201.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Die uns jetzt unter dem Namen Kohlenſtoffſäure bekannte Gas- oder Luftart iſt die erſte, welche die Naturforſcher von der atmoſphäriſchen Luft unterſchieden haben; doch blieben noch ſehr lange nach ihrer Entdeckung ihre wahre Natur und ihre mehreſten Eigenſchaften unbekannt. Wahrſcheinlich führte der Umſtand, daſs ſie vorzüglich unterirdiſche Höhlen und niedrige Stellen auf der Oberfläche einnimmt, und da auf die in ihren Umkreis gerathenden Menſchen und Thiere tödtliche Wirkungen äuſserte, zu ihrer Unterſcheidung von der gewöhnlichen Luft. Paracelſus, der in der erſten Hälfte des 16ten Jahrhunderts vorzüglich wirkte, nannte dieſe Luftart wilden Geiſt (*Spiritus ſylveſtris*). Van Helmont, der ſie in der Mitte des 16ten Jahrhunderts in der Nähe gährender Körper entdeckte, nannte ſie wildes Gas, weinichtes oder auch Moſtgas (*Gas ſylveſtre, vinorum, muſti.*)

1664 machte Boyle die wichtige Entdeckung, daſs ſich durchs Uebergieſsen der Auſterſchalen und Corallen mit Weineſſig eine der Gährungsluft ähnliche entwickele, die er künſtliche Luft (*Aër factitius*) nannte.

M. ſ. hierüber deſſen *Second continuation of phyſico-mechanic. experiment. art.* 5. Cap. I. Works B. IV. S. 125.

In demſelben Jahre kannte Chriſtoph Wren auch ein Verfahren, dieſe Luft aus dem Weinſteinöle (*Solutio Kalli ſubcarbonici*) durch Vitriolſäure, und aus den Auſterſchalen durch Scheidewaſſer zu entwickeln,

kannte ihre Eigenſchaft, von Waſſer allmählig aufgenommen zu werden, und ein Verfahren, ſie in einer Blaſe aufzufangen.

M. ſ. hierüber die Transactionen. London, 4. B. X. *for the Year* 1675, N. 122. S. 445 die Anmerkung.

Friedrich Hoffmann entdeckte ſie zu Anfange des 18ten Jahrhunderts als einen Beſtandtheil mehrerer Mineralquellen, und nannte ſie elaſtiſchen Mineralgeiſt der Geſundbrunnen (*Spiritus mineralis elaſticus* ſ. *Spiritus ſulphureus aethereus*, *Principium ſpirituoſum*).

M. ſ. deſſen Abhandlung *de fonte martiato Lauchſtadienſi* §. VI—VIII.

Black fand ſie 1755 als einen Beſtandtheil vieler erdigen und alkaliſchen Stoffe, und entwickelte ſie daraus durchs Auflöſen derſelben, beſonders des rohen Kalks und der Bittererde in Säuren, und trug durch die nähere Unterſuchung derſelben viel zu ihrer Kenntniſs bey. Wegen ihrer Eigenſchaft, mit verſchiedenen Körpern feſt verbunden ſeyn zu können, nannte er ſie fixe Luft (*Aër fixus*).

M. ſ. hierüber *Eſſays and Obſervations Phyſical and Literary, Read before a ſociety at Edinbourgh*, B. II. 1756.

Cavendiſh beobachtete 1766, daſs die kohlenſtoffſaure Luft, ſie mag durch Gährung oder durchs Auflöſen der Körper in Säuren oder durchs Erhitzen derſelben entwickelt worden ſeyn, einerley ſey, ſich in groſsen Mengen in Waſſer auflöſe, Kalkwaſſer fälle, und das Kryſtalliſiren des Kali's befördere.

M. ſ. hierüber die Philoſophiſchen Transactionen, 1766. 1767. Vol. LVI., und das neue Hamburger Magazin, B. XII. S. 387. 445.

Bergmann, der durch ſeine in den Jahren 1770 bis 1774 angeſtellten Verſuche die ſaure Natur dieſer

Gasart nebst Prieſtley und Keir am beſtimmteſten erkannt hat, nannte ſie Luftſäure (*Acidum aëreum*).

M. ſ. deſſen *Opuſcula phyſic. et chemic., editio nov. emendat.* Vol. I. S. 1—62.

Derſelbe beſchrieb auch zuerſt das beſtimmte Verfahren, ſie durchs Auflöſen in Waſſer in flüſſigen Zuſtand zu verſetzen, beſchrieb ihre Eigenſchaften im flüſſigen Zuſtande, und nannte die Auflöſung *Aqua aërata*.

M. ſ. a. e. a. O. p. 8 ff. und 203—208.

Auſser dem von Bergmann angegebenen Verfahren, das kohlenſtofffaure Gas in Waſſer aufzulöſen, wurden ſehr viele Vorſchläge gethan, und Vorrichtungen von andern Chemikern von Zeit zu Zeit angegeben, dieſen Zweck leichter und beſtimmter zu erreichen. Unter dieſen Vorrichtungen haben ſich vorzüglich die von Parker verbeſſerte Nooth'ſche Vorrichtung, unter dem Namen Parker'ſche Glasgeräthſchaft bekannt, der Gasapparat von Wilke, der von Haygarth, von Baader, von Vignes, Welter, Fiſerlinger und Paul, als brauchbar ausgezeichnet.

M. ſ. hierüber Gehlen's phyſikaliſches Wörterbuch, 5. Th. S. 669, und tab. 30. fig. 24. Schreger's Beſchreibung der chemiſchen Geräthſchaften, 1802. S. 99. v. Crell's chemiſche Annalen, 1785. B. I. S. 70. Schreger's Beſchreibung d. ch. Geräthſchaften, S. 105. Göttling's Almanach für 1790. S. 129. Schreger a. a. O. S. 111. Gren's Journal d. Ph., B. III. S. 5. Schreger am a. O. S. 108 u. f. Scherer's Journal der Chemie, B. I. S. 548. Schreger a. a. O. S. 114 u. 115. Gren's Journal der Ph., 1. St. S. 64. Scherer a. a. O. S. 441; ebendaſelbſt S. 710., und Schreger a. a. O. S. 1.

Jedoch iſt die Anwendung beynahe aller dieſer Vorrichtungen für den Apotheker nicht wohl ſchicklich, weil ſie theils zu koſtſpielig, theils zu verwickelt bey der Anwendung ſind; daher auch die Herausgeber der *Pharmacopea boruſſica* bey der zweyten Ausgabe, die ſie auch mit der Darſtellungsart der Kohlenſtofffäure

ziehe ſolchen, nachdem er ſo weit, als er über der Fläche des Flaſchenhalſes hervorragt, abgeſchnitten worden iſt, mit geſchmolzenem Siegellack. Der luftförmige Stoff, welcher jetzt anſtatt des Waſſers die Flaſchen füllt, iſt die gasförmige Kohlenſtofffäure (*Acidum carbonicum gaſiforme*), die auch kohlenſaures und kohlenſtofffaures Gas (*Gas carbonicum*) genannt wird. Im flüſſigen oder aufgelöſten Zuſtande wird die Kohlenſtofffäure folgender Maaſsen dargeſtellt; Man fülle die pneumatiſche Wanne des vorhin beſchriebenen Apparats, und ſo viel Flaſchen, als man mit flüſſiger Kohlenſtofffäure zu füllen wünſcht, mit reinem kalten Waſſer von einer Temperatur von 5, höchſtens 10 Grad Reaumur an, ſtürze eine der gefüllten Flaſchen über die Mündung der Entbindungsflaſche unter Waſſer und entwickle auf die vorhin angegebene Weiſe kohlenſtofffaures Gas, laſſe aber nur ſo viel davon in die Flaſche treten, bis es die Flaſche auf $\frac{1}{3}$ anfüllt, verſtopfe dieſe unter Waſſer wohl und ſchüttele das Waſſer mit der Luft $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute ſtark, öffne hierauf die Flaſche und laſſe an die Stelle des eingeſogenen Gaſes atmoſphäriſche Luft treten, ſchüttele hierauf die Flaſche abermahls und wiederhole das Oeffnen und Schütteln der Flaſche ſo lange, bis beym Oeffnen keine Luft mehr in die Flaſche einſtrömt. Dies iſt ein Beweis, daſs das Waſſer mit kohlenſtofffaurer Luft geſättigt iſt. Auf gleiche Weiſe läſst ſich nun das Waſſer in mehreren Flaſchen kohlenſtofffauer machen. Das mit Kohlenſtofffäure geſchwängerte Waſſer iſt die tropfbarflüſſige Kohlenſtofffäure (*Acidum carbonicum liquidum*), gewöhnlich kohlenſtofffaures, auch kohlenſaures Waſſer (*Aqua carbonica* ſ. *carbonata*) genannt, die ſonſt auch mit fixer Luft geſchwängertes oder luftſaures Waſſer (*Aqua aëris fixi* ſ. *aërata*) hieſs. Es muſs zur gröſsern Haltbarkeit in feſt verkorkten und verpichten Flaſchen in einem kühlen Keller oder Gewölbe aufbewahrt werden.

§. 203.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darstellung der gasförmigen und der flüssigen Kohlenstoffsäure auf die angeführte Art.

Wenn das kohlenstofffaure Kalk, aus welchem der Kalkspath, der Marmor und die Kreide bestehen, mit der Schwefelsäure in Berührung kommt, so tritt die Schwefelsäure an das Kalk und bildet damit schwefelsaures Kalk (Gyps); die vorher mit dem Kalke verbunden gewesene Kohlenstoffsäure nimmt hierauf Gasform an, in welchem Zustande sie sich ausserordentlich ausdehnt und deshalb aus dem Gefässe, worin sie entbunden wird, zu entweichen strebt. Eine Folge hiervon ist es, dass sie durch die Entbindungsröhre in die übergestülpte mit Wasser gefüllte Flasche übergeht, das schwerere Wasser allmählig heraustreibt und solche anfüllt. Da die zur Entwickelung des kohlenstofffauren Gases angewendeten Gefässe atmosphärische Luft enthalten, und diese leichter ist als das entwickelt werdende Gas, so ist es natürlich, dass anfangs diese entweicht, und daher in der zuerst übergestülpten Flasche befindlich ist. Die Anwendung einer von Eisenoxyd und Schwefelkies reinen kohlenstofffauren Kalkerde ist deshalb nöthig, weil gegentheils das entwickelte Gas einen fremden, zum Theil schwefeligen Geruch und Geschmack annimmt. Aus gleichen Gründen darf auch keine schwefelige Schwefelsäure zur Entwickelung angewendet werden.

Dass man zur Entwickelung geräumige Gefässe nimmt und die Schwefelsäure in kleinen Portionen hinzufügt, geschieht deshalb, damit die Mischung nicht durch das sich zu häufig auf einmahl entwickelnde Gas ausgedehnt werde und überlaufe, und den Zweck der Arbeit, wenigstens bey der Darstellung der flüssigen Kohlenstofffäure, vereitele.

Was die Bildung der flüssigen Kohlenstofffäure anbelangt, so ist diese der Erfolg der einfachen Auflösung

einer Portion Kohlenſtofffäure durch kaltes Waſſer, die durch die, durchs Schütteln herbeygeführte groſse Vervielfältigung der gegenſeitigen Berührungspunkte zwiſchen dem Waſſer und kohlenſtofffaurem Gas ſehr befördert und beſchleunigt wird.

§. 204.

Beſchreibung der Eigenſchaften der gasförmigen und flüſſigen Kohlenſtofffäure.

Die Kohlenſtofffäure iſt, im reinen ungebundenen Zuſtande ein durchſichtiges, dauernd elaſtiſches Flüſſiges, ein Gas. Sowohl die gasförmige als flüſſige Kohlenſtofffäure riecht ſtechend und ſchmeckt ſäuerlich. Die gasförmige Kohlenſtofffäure iſt ſchwerer als die gemeine Luft: ein Cubikzoll davon wiegt 0,68985 Gran bey 10° R. und 28″ Barometerſtand. Sie röthet die Lackmustinctur und das damit gefärbte Papier im gasförmigen und flüſſigen Zuſtande; jedoch geht mit der Verflüchtigung der Kohlenſtofffäure an der Luft die rothe Farbe wieder in die blaue zurück. Bey mittlerer Temperatur der Luft nimmt das Waſſer ohngefähr ſo viel als ſein Raum beträgt, kohlenſtofffaures Gas durchs Schütteln auf; jedoch kann davon ſowohl bey einer niedrigeren Temperatur als auch durch Hülfe eines künſtlichen Drucks das Doppelte und Dreyfache des Volums mit dem Waſſer vereinigt werden. Bey einer Temperatur aber, wobey das Waſſer ſiedet oder friert, wird es wieder gasförmig ausgeſchieden, welches auch durchs Ausſetzen an die Luft zum Theil Statt findet. In dem aufgelöſten Zuſtande beſitzt ſie alle Eigenſchaften der gasförmigen mit Ausnahme der von der Gasform abhängenden, in welchem Zuſtande ſie auch den Hauptbeſtandtheil vieler Mineralquellen, beſonders der Sauerbrunnen ausmacht. In bloſser Glühhitze iſt das kohlenſtofffaure Gas unzerlegbar; allein durch wiederholtes Durchſchlagen des elektriſchen Funkens wird es in oxydirtes Kohlenwaſſerſtoffgas umgeändert. Es iſt keiner

Verbrennung und auch zu keiner Unterhaltung des Brennens brennbarer Körper fähig. Darin athmende Thiere tödtet es schnell. Durch Eisen, Zink und einige andere dem Sauerstoff sehr verwandte Metalle, so wie auch von der Kohle selbst, wird es in der Glühhitze zum Theil des Sauerstoffs beraubt und in oxydirtes Kohlenwasserstoffgas oder nach Andern in Kohlenstoffoxydgas verwandelt. Auch läst sich die Kohlenstoffsäure, wenn sie mit Alkalien verbunden ist, durch Phosphor zu einem kohlenartigen Körper umändern. Endlich zeichnet sich die Kohlenstoffsäure dadurch aus, dass sie sich mit den Salzbasen (Alkalien, Erden und Metalloxyden) zu eigenen Verbindungen, den kohlenstoffsauren Salzen, vereinigt, die sich dadurch auszeichnen, dass sie in Berührung mit andern Säuren aufbrausen. Die Verwandtschaft der Kohlenstoffsäure zu den Alkalien ist so gross, dass sie aus der umgebenden Luft zu ihnen tritt und sie milde macht. Das Kalkwasser, Barytwasser und Strontionwasser werden durch den Zutritt der Kohlenstoffsäure getrübt, und die aufgelöften Stoffe mit Kohlenstoffsäure verbunden, niedergeschlagen.

§. 205.

Prüfung der gasförmigen und flüssigen Kohlenstoffsäure auf mögliche Verunreinigungen oder sonstige schlechte Beschaffenheiten.

Als mögliche Verunreinigungen der gasförmigen Kohlenstoffsäure lassen sich folgende ansehen:

1) Die durch atmosphärische Luft, wenn bey der Entwickelung der Kohlenstoffsäure nicht gehörig verfahren worden ist; so dass entweder die Luft der Gefäse, worin die Entwickelung vorgenommen wurde, oder aus der Atmosphäre hinzugetretene deren Gegenwart verursachte.

2) Die durch schwefelige Säure, wenn unreine Schwefelsäure und eben so beschaffenes kohlenstoffsaures Kalk zur Entwickelung der Kohlenstoffsäure angewendet wurde.

Die erſte Verunreinigung, die mit atmoſphäriſcher Luft, läſst ſich folgender Maaſsen darthun: Man laſſe in einer geräumigen irdenen Schale mit Waſſer ein ½ Hand groſses Stückchen gut gebranntes Kalk zerfallen, gebe von der ſich dadurch bildenden Kalkmilch 2 Unzen in eine Flaſche mit dem zu prüfenden kohlenſtofffauren Gaſe, verſchlieſse ſolche mit der flachen Hand und ſchüttele ſie hierauf einige Minuten, öffne ſie alsdann umgekehrt, nachdem man ihren Hals in die Kalkmilch der Schüſſel eingetaucht hat, unter der Flüſſigkeit. Es wird dadurch mehr oder weniger Kalkmilch eingeſogen werden, worauf man die Flaſche, nachdem man ſie verſchloſſen hat, aufs neue ſchüttelt, ſie unter dem Waſſer mit dem Kalk öffnet, und auf gleiche Weiſe ſo oft als nach dem Oeffnen der Flaſche noch Kalkmilch einſtrömt, verfährt. Wird auf dieſe Weiſe die Flaſche ganz mit Kalkmilch angefüllt; ſo iſt die Kohlenſtofffäure rein von atmoſphäriſcher Luft, gegentheils iſt ihr ein Antheil davon beygemengt.

Die zweyte Verunreinigung, die durch ſchwefelige Säure, wird durch den Geruch zu erkennen ſeyn.

Als mögliche Verunreinigungen oder ſchlechte Beſchaffenheit der flüſſigen Kohlenſtofffäure können folgende angeſehen werden: 1) Die Verunreinigung durch ſchwefelige Säure, entſprungen aus den ſchon angeführten Urſachen. 2) Die ſchlechte Beſchaffenheit, bey welcher das Waſſer zu wenig Kohlenſtofffäure enthält, ſey es, daſs ihm nicht genug davon beygemiſcht wurde, oder daſs ſie durch die Länge der Zeit wieder aus dem Waſſer entwichen iſt. Jene Verunreinigung wird der ſchweflige Geruch und dieſe ſchlechte Beſchaffenheit der geringe ſäuerliche Geſchmack und Geruch und das beym Ausgieſsen in ein Glas unbedeutend oder gar nicht erfolgende Entwickeln von Gasbläſen, oder der Mangel des ſogenannten Sprudelns und Prickelns zu erkennen geben.

e) Von der Boraxsäure.

(Homberg's Sedativsalz. Narkotisches Vitriolsalz. Boronsäure. *Acidum boracicum. Sal sedativum Hombergi. Sal volatile vitrioli narcoticum.)*

§. 206.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Obwohl bereits der Borax 300 Jahre früher bekannt war, so wurde doch erst von Homberg 1702 zufällig, als er eine Mischung von Borax und Eisenvitriol mit Wasser destillirte, die Boraxsäure entdeckt. Er nannte sie narkotisches flüchtiges Vitriolsalz und kannte sie ihrer Natur nach sehr wenig.

M. s. hierüber d. *Essays de Chimie* par M. Homberg in den *Mémoires de l'académie royal des sciences de Paris* 1702, und übersetzt in Crell's chemischem Archiv B. II. S. 265.

Stahl zeigte hierauf 1723 und Lemmery 1728, dass diese Säure nicht von der Schwefelsäure herrühre, weil sie auch durch die Salpetersäure und Salzsäure durch Sublimation ausgeschieden werden könne.

M. s. hierüber Stahl von den Salzen, Halle 1725. S. 25; und Lemmery *Experiments et reflexions sur le Borax*, in den *Mémoires de l'academie de Paris* 1728. S. 270, und 1729. S. 282, übersetzt in Crell's neuem chemischen Archive Band III. S. 124 und 167.

Geoffroy der jüngere zeigte endlich 1732, dass sich die Boraxsäure, die von ihm und Andern Homberg's Sedativsalz genannt worden war, aus dem Boraxe auch durchs Kryställisiren nach gemachtem Zusatze von Schwefelsäure abscheiden lasse, und dass sie im Boraxe mit Natron verbunden liege; welche Thatsache endlich Baron 1750 völlig ausser Zweifel setzte.

M. s. hierüber Geoffroy *nouvelles expériences sur le borax avec un moyen facile de faire le sel sedativ*, in den *Mémoires de l'acad. d. sc.* 1732, S. 598, und in Crell's neuem chemischen

zinnernen Keſſel oder gläſernen Kolben auf, ſtelle die Auflöſung zum Kryſtalliſiren ruhig an einen kühlen Ort, gieſse die Flüſſigkeit, wenn ſich nach dem Erkalten keine Kryſtalle von reiner Boraxſäure mehr abſondern, davon ab, verdunſte ſie aufs neue, bis etwas davon erkaltet Kryſtallen anſchieſsen läſst, ſetze ſie zum Abkühlen bey Seite, und verfahre mit der über den Kryſtallen ſtehenden, abgegoſſenen Flüſſigkeit wiederholt wie vorhin, ſo oft ſich noch reine Kryſtallen der Boraxſäure ausſcheiden. Sämmtlich erhaltene Kryſtallen der Boraxſäure trockne man auf ſauberem weifsen Fliefspapier, und hebe ſie gegen Staub und Schmutz geſichert in ſaubern Gläſern, mit reiner Boraxſäure (*Acidum boracicum purum*) bezeichnet, auf.

§. 208.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darſtellung der Boraxſäure auf die angeführte Art.

Der Vorgang bey der Ausſcheidung der Boraxſäure aus dem Boraxe durch Schwefelſäure iſt folgender: Der Borax beſteht aus Boraxſäure, mit einem Ueberſchufs an Natron; wird ihm im Zuſtande, worin er mit Waſſer eine geſättigte, heifse Auflöſung bildet, die gehörige Menge Schwefelſäure hinzugefügt, ſo tritt das Natron des Boraxes wegen der gröfseren Verwandtſchaft mit dieſer zum ſchwefelſauren Natron zuſammen, und die Boraxſäure wird von dem Natron getrennt; beide Stoffe aber bleiben in der angegebenen Menge ſiedenden Waſſers aufgelöſt. Beym Erkalten ſondert ſich zuerſt die Boraxſäure, da ſie 20 Theile kaltes Waſſer zur Auflöſung bedarf, aus, ſpäterhin erſt das ſchwefelſaure Natron, das nur 3 Theile Waſſer mittlerer Temperatur zur Auflöſung nöthig hat. Ganz natürlich iſt es, dafs zuletzt nach wiederholtem Verdunſten und Erkalten, wenn die letzte Spur Boraxſäure ſich ausſcheidet, auch dieſe mit Glauberſalz verunreinigt erſcheint.

Die

Die Reinigung der Boraxsäure von diesem Antheile beygemengtem und anhängendem Glaubersalze durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren beruht ebenfalls auf dem Umstande, dass die geringen Antheile Glaubersalz bis zuletzt in dem zur Auflösung angewendeten Wasser aufgelöst bleiben, und die Boraxsäure zuerst ausgeschieden wird.

Die Ausscheidung der Boraxsäure aus dem Borax wird demnach bey dem angeführten Verfahren, einer Seits durch die grösere Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Natron, anderer Seits durch die geringe Auflöslichkeit der ausgeschiedenen Boraxsäure, und die grösere Auflöslichkeit des entstandenen schwefelsauren Natrons bestimmt.

§. 209.

Beschreibung der Eigenschaften der Boraxsäure.

Die Boraxsäure ist ein silberweisser, perlmutterartig glänzender, weich und etwas fettig anzufühlender, unvollkommen sechsseitiger, schuppenförmiger, etwas biegsamer Stoff. Ihre Eigenschwere beträgt 1,479 und geschmolzen 1,808. Sie ist geruchlos, schmeckt schwach säuerlich, hintennach bitterlich kühlend, und zuletzt etwas süsslich. Sie röthet gleich andern Säuren die Lackmustinctur. Sie schmilzt unter Aufblähen mit Verlust der Hälfte des Krystallwassers zu einem weissen durchsichtigen Glase, das feuerbeständig ist. Sie wird weder vom Lichte, noch von Sauerstoff mittheilenden Stoffen verändert. Sie ist in 20 Theilen Wasser von 50° Fahrenheit und 4 Theilen siedendem löslich. 5 Theile siedender Alkohol nehmen einen Theil davon auf, welche Auflösung mit einer grünen Flamme brennt. Auch in erwärmten Oelen, besonders dem Steinöle, ist sie auflöslich. Mit den Salzbasen vereinigt sie sich zu einer Reihe eigenthümlicher Salze, die sich dadurch auszeichnen, dass sie zu glasartigen Körpern schmelzen, und sich aus ihnen durch die Schwefelsäure die Borax-

säure in schuppigen Blättchen wieder ausscheiden läßt. Sie ist in 100 Theilen zusammengesetzt aus 26,92 Boron (eigenthümlicher Stoff) und 73,18 Sauerstoff. Die Boraxsäure wird zerlegt und ihr Grundstoff, das Boron (Bore, Boracium), davon getrennt, wenn man 4 Theile Kalium (Kalimetall) mit 5 Theilen reiner verglaster Boraxsäure in einer gegen den Zutritt der Luft geschützten kupfernen Röhre hinreichend erhitzt; sodann die rückständige Masse so lange mit Wasser auswäscht, als dieses noch davon aufnimmt. Der rückständige Stoff ist pulverförmig, olivengrün; leitet die Elektricität nicht, entzündet sich beym Erhitzen an atmosphärischer Luft und verwandelt sich wieder in Boraxsäure. Die Zerlegung der Boraxsäure im angeführten Falle erfolgt durch Entziehung des Sauerstoffs mittelst des zum Glühen erhitzten Kaliums, welches dabey im Zustand des Kali übergeht, während das Boron frey wird.

§. 210.

Prüfung der Boraxsäure auf mögliche Verunreinigungen.

Die Verunreinigungen, welchen die Boraxsäure unterworfen seyn dürfte, könnten wohl folgende seyn: 1) die durch anhängende Schwefelsäure, wenn zur Ausscheidung der Boraxsäure zu viel Schwefelsäure angewendet wurde, und solche nicht durch gehöriges Reinigen abgeschieden war; 2) durch anhängendes schwefelsaures Natron, aus gleichen Ursachen; 3) wenn entweder betrügerischer oder unwissender Weise die, die Boraxsäure und das schwefelsaure Natron enthaltende Auflösung zur Trockne verdünstet, und diese Salzmasse anstatt reiner Boraxsäure vorräthig gehalten wurde.

Die erste Verunreinigung, die durch anhängende Schwefelsäure, giebt schon der saure scharfe Geschmack zu erkennen, den die reine Boraxsäure gar nicht besitzt.

Die zweyte Verunreinigung, die durch anhängendes schwefelsaures Natron, beweist der weisse Niederschlag, welcher entsteht, wenn man eine Auflösung einer solchen Boraxsäure in destillirtem Wasser mit einer Auflösung von salzsaurem Baryt vermischt.

Die dritte Verunreinigungsart läfst sich schon aus dem starken bittersalzigen Geschmack und dem Mangel der gehörigen, der Boraxsäure eigenthümlichen Form schliefsen, bestimmter aber darthun, wenn man einen Theil einer solchen verdächtigen Säure mit 10 Theilen Weinalkohol in einem Gläschen kocht, und dabey ein starker wie schwefelsaures Natron schmeckender, und übrigens wie dieser beschaffener Rückstand bleibt.

B.

Von den Säuren mit zweyfacher Grundlage aus Kohlenstoff und Wasserstoff.

a) Von der Essigsäure.

(*Acidum aceticum* s. *aceti.*)

§. 211.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Die reinere Essigsäure aus der durch Gährung gewonnenen unreinen Essigsäure, dem rohen Essig, vermittelst der Destillation darzustellen, scheint der Araber Albukasis, der im 11ten und 12ten Jahrhundert lebte, zuerst beschrieben zu haben. Sein Verfahren war gleich anfangs so einfach, dafs es noch bis auf die neuesten Zeiten zur Darstellung des destillirten Essigs benutzt wird.

M. s. dessen Buch *Servitor.* 1471. S. 244.

Die beiden Hollande, welche im 15ten Jahrhundert lebten, kannten schon ein Verfahren, eine stärkere Essigsäure aus essigsauren Metallsalzen (Bleyzucker und Grünspan) durch die trockne Destillation zu ziehn, Präparate, die mit dem Namen Grünspanessig, Bley- und Kupfergeist, auch wohl schärfster Essig (*Acetum acerrimum*) belegt wurden, jedoch keinesweges als reine Essigsäure zu betrachten waren, sondern bald etwas von dem Metalle, aus dem sie geschieden, bald brenzliche Essigsäure enthielten.

M. s. hierüber *Opus saturni.* 1676. 8. 581.

Stahl führte 1697 zuerst ein Verfahren an, den Essig durchs Gefrieren zu concentriren; obwohl nun dadurch eine starke Essigsäure dargestellt werden konnte, so wurde sie dadurch aber noch nicht von den Unreinigkeiten und fremden Stoffen, die der rohe Essig enthält, als Schleim, Aepfelsäure, Extractivstoff und dergl. gereinigt.

M. s. hierüber dessen *Observat. chym. phys. medic.* Erf. et Lipf. 1697. p. 418.

Besser war die von demselben 1723 vorgeschlagene Methode, eine reine concentrirte Essigsäure zu gewinnen, nach welcher essigsaures Kali oder essigsaures Bley mit der Hälfte ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure destillirt wurde.

M. s. hierüber dessen Schrift: Stahl's Beweis von den Salzen. Halle 1723. S. 157 u. f. f., und v. Crell's neues chemisches Archiv B. II. S. 158 u. f. f.

Lauragais stellte 1759 aus dem gereinigten essigsauren Kupfer (destillirter Grünspan) durch trockne Destillation krystallisable Essigsäure dar.

M. s. dessen *Mémoire sur l'éther aceteux ou du Vinaigre* etc., im *Journal des savans*, Juillet 1759.

Ohngeachtet nun durch trockne Destillation aus den essigsauren Metallsalzen keine reine, sondern immer

nur eine brenzliche Eſſigſäure ausgeſchieden wurde; ſo bediente man ſich doch dieſes Weges noch immer, ohne Stahl's beſſere Methode zu berückſichtigen, bis endlich 1772 Weſtendorf wiederum die Chemiker auf ſie aufmerkſam machte, indem er ſeine Methode, die concentrirte Eſſigſäure zu bereiten, bekannt machte, die im Ganzen mit der von Stahl angegebenen übereinſtimmte und nur darin von dieſer abwich, daſs Weſtendorf, anſtatt eſſigſauren Kali's, eſſigſaures Natron zur Ausſcheidung der Eſſigſäure nahm: auf welche Veränderung er ohne Grund einen groſsen Werth legte und in ihr die Urſach des Gelingens der Darſtellung einer reinen Eſſigſäure ſetzte.

M. ſ. hierüber deſſen *Diſſertatio de optima aceti concentr. ejusdemque naphtæ conf. ratione.* Göttingen 1772.

1786 machte Lowitz ſeine intereſſante Erfahrung bekannt, daſs man durch einen Zuſatz von $\frac{1}{17}$ gepülverter friſch geglühter Holzkohle das Brenzlichwerden des Eſſigs beym Deſtilliren nicht nur verhüten, ſondern auch die Deſtillation weit länger fortſetzen und daher auch die Eſſigſäure weit ſtärker darſtellen könnte.

M. ſ. hierüber Crell's chemiſche Annalen 1786. B. I. S. 235.

1787 gab Fiedler ein Verfahren an, durch Niederſchlagung mit Schwefelſäure aus dem eſſigſauren Bley eine Eſſigſäure auszuſcheiden, wodurch aber weder eine concentrirte, noch von Bley reine Eſſigſäure zu gewinnen war.

M. ſ. Göttling's Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker 1787.

1789 machte Lowitz wieder eine wichtige Entdeckung bekannt, daſs, wenn man durch Froſt concentrirten Eſſig im Waſſerbade über Kohlen abziehe, ſich zuletzt, wenn bey der Temperatur des ſiedenden Waſſers nichts mehr deſtillire, bey einer etwas ſtärkern

Hitze aus dem Kohlenrückstande eine Essigsäure überdestilliren lasse, die in der Kälte krystallisire.

M. s. hierüber Crell's chemische Annalen 1789. B. II. S. 584. 1790. B. I. S. 201 — 206.

Eine andere allgemeiner anwendbare Methode, die stärkste krystallisirbare Essigsäure zu bereiten, lehrte Lowitz 1793 und nannte die so concentrirte Essigsäure Eisessig. Dieser zu Folge sollten 3 Theile völlig ausgetrocknetes essigsaures Natron und 8 Theile krystallisirtes trocknes mit Säure übersättigtes schwefelsaures Kali fein gerieben, mit einander genau vermischt und bey gelinder Wärme destillirt werden; wodurch man 2 Theile der angeführten Säure gewinnen könnte. Hierbey ist jedoch zu bemerken, dass auch gleichzeitig Dörfurth ein Verfahren kannte, durch reine Schwefelsäure aus dem durch Anwendung des essigsauren Bleys dargestellten essigsauren Kali die höchst concentrirte Essigsäure zu gewinnen, das aber erst sehr spät allgemeiner bekannt wurde.

M. s. Crell's chemische Annalen 1795. B. I. S. 519, und Dörfurth's Abhandlung über den Kampfer u. s. f. Wittenberg 1797. 8. S. 149.

1799 gaben die Herausgeber der *Pharmacopoea borussica* ein Verfahren an, eine mässig concentrirte Essigsäure anstatt des durch Frost concentrirten Essigs (*Acetum per frigus concentratum*) darzustellen. Nach dieser sollen 16 Unzen gereinigtes Potaschenkali mit destillirtem Essig gesättigt, die entstehende Flüssigkeit bis zu 40 Unzen verdunstet, hierzu 12 Unzen mit 8 Unzen Wasser verdünnte concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, der Retortenhals mit 4 Unzen Wasser ausgespült und das Ganze bis zur Trockne abdestillirt werden.

Man s. die *Pharmacopoea borussica* 1799. S. 71.

1800 gab Lowitz ein neues, vortheilhaftes und weniger umständliches Verfahren an, die reine krystal-

lisirbare Essigsäure darzustellen, welches nun das allgemein angewendete ist, das, wobey 3 Theile trocknes essigsaures Kali und 4 Theile der concentrirtesten Schwefelsäure auf die schicklichste Art mit einander destillirt werden.

M. s. hierüber v. Crell's chemische Annalen 1800. B. I. S. 291 u. f.

Späterhin entwickelten vermittelst der Destillation aus dem essigsauren Bley durch Zusatz von Schwefelsäure mehrere, und unter diesen besonders Dollfus, Pieppenbring, Dörfurth, die Essigsäure im concentrirten Zustande. Jedoch war das Verhältniss der Säure zum Bley, welches sie anwendeten, nicht richtig, und diesem und dem Umstande, dass sie die Säure daraus im concentrirten Zustande abscheiden wollten, ist es grösstentheils zuzuschreiben, dass sie nur mit Mühe eine reine von Schwefelsäure freye Essigsäure darstellen konnten.

1804 verbesserte Bucholz das Verfahren, aus dem Bleyzucker eine reine mässig concentrirte Essigsäure zu scheiden, und schrieb dazu auf 16 Unzen essigsaures Bley nur 4 Unzen, 5 Drachmen und 20 Gran concentrirte Schwefelsäure (Vitriolöl) zu nehmen, dagegen eine Verdünnung der letztern mit 7½ Unze Wasser und die Destillation zur Trockne, vor.

M. s. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 12. B. 1. St. 1804. S. 67.

1806 gab Brandenburg ein Verfahren an, aus dem essigsauren Bley eine krystallisirte Essigsäure zu scheiden. Diesem zu Folge werden 4 Theile seines Krystallwassers durchs Austrocknen beraubtes essigsaures Bley mit 10 Theilen saurem schwefelsauren Kali destillirt, wodurch man 1⅛ Theile krystallisirbare Essigsäure erhalten soll. Dieses Verfahren ist aber nur dann brauchbar, und dem Lowitz'schen neuern vorzuziehn, wenn

man nicht nöthig hat, sich dazu eigends saures schwefelsaures Kali zu bereiten.

M. l. hierüber das Russische Jahrbuch der Pharmacie, 4. Bd. 1806. S. 90 u. f.

1807 verbesserte Bucholz sein Verfahren, aus dem essigsauren Bley reine Essigsäure zu gewinnen, folgender Maafsen: 1) Destillirte er das Ganze nicht mehr wie vorhin aus einer Retorte, sondern aus einem Kolben mit weitem Halse und Helme, und erreichte dadurch die Vortheile, das Destillirgefäfs leichter vom Rückstande reinigen und auch leichter die Verunreinigung des Destillats verhindern zu können. 2) Rectificirte er das Destillat von 1 Pfund Bleyzucker über $\frac{1}{2}$ Unze fein gepülvertes schwarzes Manganoxyd (Braunstein) und 2 Drachmen essigsaures Bley.

§. 212.

Beste Darstellungsart der verdünnten reinen Essigsäure oder des destillirten Essigs.

Um sich eine reine verdünnte Essigsäure (*Acidum aceticum tenue*) oder sogenannten destillirten Essig (*Acetum vini destillatum*) zu bereiten, verfährt man am zweckmäfsigsten wie folgt: In eine kupferne mit einem Helme und Kühlfafsröhre von englischem Zinn versehene Blase, gebe man so viel guten Essig, dafs solche bis auf $\frac{3}{4}$ davon gefüllt wird, füge alsdann noch warm dem Gewichte nach $\frac{1}{15}$ Theil des Essigs frisch ausgeglühete grob gepülverte Holzkohle hinzu, lutire alles gehörig, und lege eine schickliche Vorlage an. Ist alles so zugerichtet, so bringe man durch behutsam verstärktes Feuer die Flüssigkeit zum Destilliren, sondere die zuerst übergehende geistige, bisweilen ätherische, nach der Menge des zu destillirenden Essigs 1 bis 2 Pfund betragende Flüssigkeit ab, und fahre nach erneuerter Vorlage so lange mit der Destillation fort, bis das übergehende brenzlich zu riechen anfängt. Den

erhaltenen deſtillirten Eſſig hebe man in ſauberen Gefäſſen und an einem dunkeln kühlen Orte wohl verwahrt auf.

Zu Anfange der Deſtillation des Eſſigs iſt vorzüglich deshalb das Feuer mit Behutſamkeit allmählig zu verſtärken, weil ohne dieſe Vorſicht durch die ſich ſchnell entwickelnden geiſtigen Theile des Eſſigs ſolcher leicht über den Helm ſteigt.

Es fällt in die Augen, daſs, ſo verſchieden an Stärke der zur Deſtillation angewendete Eſſig iſt, auch eben ſo verſchieden ſtark der davon deſtillirte Eſſig ausfallen müſſe, und daſs, da der Eſſig nie gleich ſtark an Säure erhalten werden kann, auch der davon erhaltene deſtillirte Eſſig nie von gleicher Stärke ausfallen könne. Um daher einen ſolchen, von immer gleicher Beſchaffenheit in ſolchen Fällen vorräthig zu haben, in welchen es viel darauf ankommt, ſo halte man lieber eine verdünnte Eſſigſäure zu ſolchen Zwecken und unter gedachtem Namen vorräthig, die aus 1 Theil nach dem von der *Pharmacopoea boruſſica* angegebenen Verfahren erhaltener concentrirter Eſſigſäure und 6 Theilen Waſſer, oder aus einem Theile der nach Bucholz Vorſchrift gewonnenen Eſſigſäure und 12 Theilen Waſſer gemiſcht iſt.

§. 213.

Beſte Darſtellungsart einer reinen mäſsig concentrirten Eſſigſäure.

Anſtatt des ſonſt in den Apotheken vorräthigen, durch die Froſtkälte concentrirten Eſſigs (*Acetum per frigus concentratum*), ſchrieben die Herausgeber der *Pharmacopoea boruſſica* die oben §. 205. angeführte Verfahrungsart, zur Gewinnung einer mäſsig concentrirten Eſſigſäure (*Acidum aceticum concentratum*) vor. In Erwägung aber, daſs ſolche kaum halb ſo vortheilhaft iſt, als die von Bucholz angegebene Ausſcheidungsmethode einer concentrirten Eſſigſäure aus

dem eſſigſauren Bley, (denn nach letzterer wird, wie ſich leicht berechnen läſst, durch faſt gleiche Unkoſten und mit weit weniger Umſtänden, eben ſo viel Säure als nach jenem Verfahren gewonnen, und die erhältene Säure iſt auch von Salzſäure frey, und doppelt ſo ſtark als die nach der *Pharmacopoea boruſſica*,) ſo führe ich hier das Verfahren Bucholz ausführlich an:

In einen geräumigen, von den darin zu behandelnden Materien nur bis auf $\frac{1}{4}$ gefüllt werdenden, Kolben mit etwas kurzem und weitem Halſe gebe man 64 Theile (64 Unzen) gepülvertes reines eſſigſaures Bley (Bleyzucker), gieſse auf ſolche ein Gemiſch von 18$\frac{3}{4}$ Theilen (18$\frac{3}{4}$ Unzen) reiner engliſcher, oder anderer von flüchtiger kryſtalliſirbarer Schwefelſäure gereinigter Schwefelſäure und 30 Theilen (30 Unzen) Waſſer, lege den Kolben etwas tief ins Sandbad, lutire einen paſslichen Helm durch ſtarken Mehlkleiſter auf, und lege eine geräumige Vorlage vor. So zugerichtet bringe man das Gemenge zum Deſtilliren, und erhalte es darin bey zuletzt allmählig etwas ſteigender Hitze, ſo lange noch etwas bedeutendes deſtillirt. Das Deſtillat wird 64 Theile (64 Unzen) betragen. Um es völlig gereinigt von etwas ſchwefeliger Säure darzuſtellen, die es immer enthält, ſo gebe man es wieder zurück in den vorher gereinigten Kolben, oder auch in einen andern kleinern, ſetze 2 Theile (2 Unzen) ſehr fein gepülvertes Manganoxyd, und 1 Theil (1 Unze) eſſigſaures Bley hinzu, und deſtillire nach anlutirtem Helm und vorgelegter Vorlage, wie vorhin, alles bis zur Trockne bey mäſsigem Feuer über.

Die hierdurch erhaltene gegen 62 Theile betragende concentrirte Eſſigſäure hebe man in ſaubern Gefäſsen gegen alles Fremdartige wohl verwahrt auf. Sie iſt noch einmahl ſo ſtark, als die nach der Vorſchrift der *Pharmacopoea boruſſica* zu erhaltende; denn 4 Theile von dieſer ſättigen erſt 1 Theil trocknes gereinigtes Potaſchenkali, da 2 Theile von jenem ſchon 1 Theil

davon sättigt. Ist man daher genöthigt, eine Essigsäure von der Stärke, wie die, welche man nach der Vorschrift der *Pharmacopoea borussica* erhält, vorräthig zu halten, so vermische man sie dazu mit gleich viel destillirtem Wasser, und hebe sie unter dem Namen *Acidum aceticum concentratum* s. *Acetum concentratum Pharm. boruss.* auf.

§. 214.

Beste Darstellungsart der concentrirtesten Essigsäure.

Zur Darstellung der concentrirtesten Essigsäure (*Acidum aceticum concentratissimum*, *Acidum aceti crystallisabile*), auch Lowitz'ens Eisessig (*Acetum glaciale* s. *crystallisabile Lowitzii*) genannt, bedient man sich am besten folgender Methode: An eine ins Sandbad gelegte, so geräumige gläserne Tubulatretorte, dass sie nur zur Hälfte von den darin zu behandelnden Stoffen angefüllt wird, und die mit einem etwas weiten Tubulus verfehen ist, kütte man eine ebenfalls wohl geräumige, noch 2 bis 3 Mahl so grosse gläserne Vorlage durch einen Kütt von Gyps und starkem Mehlkleister an, lege den Bauch der Vorlage in kaltes Wasser oder Schnee, und wenn das Lutum gehörig ausgetrocknet ist, so gebe man durch den Tubulus 3 Theile (3 Pfd.) concentrirte Schwefelsäure hinzu und trage dann allmählig 3 Theile (3 Pfd.) trocknes, von salzsaurem Kali freyes essigsaures Kali in kleinen Portionen hinzu und verschliefse dabey jedes Mahl den Tubulus schnell, zuletzt aber füge man noch 1 Theil concentrirte Schwefelsäure hinzu, und verwahre den Tubulus mit nasser Blase gehörig. Nun lasse man den ganzen Apparat eine Zeit lang ruhig stehen, und wenn von selbst nichts mehr destillirt, so gebe man mäfsig Feuer, so dass die Tropfen nur sehr langsam und in Begleitung grauer Nebel übergehen. Wenn bey etwas verstärktem Feuer die Tropfen nur sehr langsam erscheinen, und die grauen oder weifsen Nebel aufhören, so wechsele man

die Vorlage; denn nun geht bey noch ſtärkerem Feuer wäſſerige Säure, die man zu einem andern Behufe aufheben kann, über. Auf dieſe Art erhält man von 3 Pfund oder 48 Unzen eſſigſaurem Kali beynahe 25 bis 28 Unzen der concentrirteſten Eſſigſäure. Da dieſes Deſtillat immer etwas ſchwefelige Säure enthält, ſo iſt es nöthig, daſs man es mit dem achten Theile fein gepülvertem Manganoxyde und dem 16ten Theile eſſigſaurem Kali einige Stunden in einer Tubulatretorte in Digeſtion ſetzt, und endlich darüber bey behutſam regiertem Feuer in eine genau angekittete und kalt gehaltene Vorlage abdeſtillirt. Das erhaltene reine Deſtillat hebe man nun in mit wohl eingeſchmirgelten Glasſtöpſeln verſehenen Gläſern an kühlen Orten auf. Bey dieſer Arbeit hat man auſser der behutſamen Regierung des Feuers vorzüglich dahin zu ſehen, daſs die Vorlage möglichſt kalt gehalten werde, damit die flüchtige Säure das Lutum nicht wegſtoſse oder durchdringe, und dadurch zu Verluſt Anlaſs gebe, ſondern ſich leicht verdichten könne.

Der Rückſtand in der Retorte kann auf die noch anzuzeigende Art zu ſaurem ſchwefelſauren Kali dargeſtellt und alsdann zur Ausſcheidung einer concentrirteſten Eſſigſäure aus dem Bleyzucker nach Brandenburg's Vorſchrift benutzt werden.

§. 215.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung der verdünnten reinen, der concentrirten und der concentrirteſten Eſſigſäure.

Der Vorgang bey der durch Deſtillation gewonnenen verdünnten reinen Eſſigſäure iſt folgender: Durch die Einwirkung des Wärmeſtoffs auf den Eſſig im Deſtillirgefäſse wird ſolcher allmählig dermaaſsen verflüchtigt, in Dampf verwandelt, und in dem kühlern Helme und der Kühlfaſsröhre wieder zum flüſſigen Zuſtande ver-

dichtet, dafs zuerſt die flüchtigern, dem Eſſig noch beygemiſchten, durch deſſen Säure etwas ätheriſirten geiſtigen Theile, hierauf die weniger flüchtigen wäſſerigen Theile mit weniger Säure deſtilliren, und endlich eine immer ſtärkere mit weniger Waſſer gemiſchte Säure übergeht. Wenn endlich im Fortgange der Deſtillation die noch in der Blaſe befindliche Säure in Verbindung mit dem beygemiſchten Schleim, Extractivſtoff u. dergl. eine gewiſſe Dichtigkeit und Feuerbeſtändigkeit angenommen hat, folglich zu ihrer Deſtillation eine ſtärkere Hitze erforderlich iſt, ſo werden die beygemiſchten Stoffe mehr oder weniger durch den Einfluſs der Wärme zerſtört, und entwickeln unter andern ein brenzliches Oel, das dem zuletzt übergehenden concentrirten Eſſig einen brenzlichen unangenehmen Geruch mittheilt, weshalb alsdann, ehe man dem Eſſig Kohlenpulver zuſetzte, die Deſtillation unterbrochen werden muſste, und ein groſser Antheil der ſtärkern feuerbeſtändigern Eſſigſäure im Rückſtande blieb. Durch den Zuſatz des Kohlenpulvers in dem angegebenen Verhältniſſe wird aber jenem Nachtheil in der Art abgeholfen, dafs dadurch der Extractivſtoff und Schleim des Eſſigs theils zerſtört, theils eingeſogen wird, und nun die Deſtillation weit länger fortgeſetzt und ein ſtärkerer reinerer deſtillirter Eſſig erhalten werden kann.

Der Vorgang bey der Bereitung der concentrirten Eſſigſäure auf die angeführte Art iſt folgender: Die Schwefelſäure verbindet ſich mit dem Bleyoxyde des eſſigſauren Bleyes zum ſchwefelſauren Bley, einem ſehr ſchwer auflöslichen Körper, wodurch die vorher damit verbunden geweſene Eſſigſäure frey wird, an das Waſſer tritt, alsdann durch den Wärmeſtoff zu Dampf aufgelöſt und ausgedehnt ſich in Verbindung mit dem beygemiſchten Waſſer verflüchtigt, in dieſem Zuſtande an den kühlern Orten des Deſtillirapparats, dem Helm und der Vorlage, den Wärmeſtoff wieder abtritt und ſich zu einer Flüſſigkeit wieder verdichtet. Den durch das bey-

gemischte Wasser vermehrten gegenseitigen Berührungspunkten ist es zuzuschreiben, dass die Abscheidung der Essigsäure vollständiger und leichter geschieht und die Essigsäure weniger schwefelige Säure enthält, als wenn sie mit der vorgeschriebenen nöthigen Menge Schwefelsäure allein destillirt wird. Dass die concentrirte Essigsäure bisweilen etwas schwefelige Säure enthält, davon liegt wohl die Ursache theils in den Umständen, dass bey Anwendung der gewöhnlichen nordhäuser Schwefelsäure die derselben beygemischte flüchtige wasserleere Schwefelsäure durch die Einwirkung eines Theils Essigsäure in einen desoxydirtern Zustand, in die flüchtigere schwefelige Säure übergeht, oder dass der bey der Ausscheidung der Essigsäure aus dem essigsauren Bley noch überschüssig angewendete geringe Antheil vollkommner Schwefelsäure selbst am Ende der Destillation bey der stärkern Hitze, auf einen Antheil, der Essigsäure oder dem Bleyzucker vielleicht noch beygemengt gewesenen schleimigen oder sonstigen Stoffen organischer Abkunft wirkt, solchen einen Antheil Sauerstoff mittheilt und dadurch selbst in schwefelige Säure übergeht.

Die Abscheidung dieses Antheils schwefeliger Säure auf die angezeigte Weise findet aus folgenden Gründen Statt: Die schwefelige Säure entzieht dem schwarzen oder vollkommenen Manganoxyde einen Antheil Sauerstoff, und wird dadurch wieder in die feuerbeständige Schwefelsäure verwandelt, diese tritt zum Theil an den Antheil des durch sie desoxydirten Manganoxyds, und bildet schwefelsaures Mangan; ein anderer Antheil bleibt frey; zur Feuerbeständigmachung dieses dient ein Antheil zugesetztes essigsaures Bley, an dessen Bleyoxyd sie tritt und damit feuerbeständiges schwefelsaures Bley bildet, in welcher Verbindung sie bey der Rectification zurückgehalten wird, u. s. f.

Die Abscheidung der concentrirtesten Essigsäure aus dem essigsauren Kali, nach der neuern oben angeführten Lowitz'schen Vorschrift, hängt von folgenden

Urſachen ab: Die mit dem eſſigſauren Kali in Berührung geſetzte Schwefelſäure vereinigt ſich mit deſſen Kali zum ſchwefelſauren Kali, und die ausgeſchiedene Eſſigſäure wird durch die Wärme in dampfförmigen oder gasförmigen Zuſtand verſetzt, dadurch an die kältern Orte des Apparats zu gehn genöthigt, wo ſie ihren Wärmeſtoff wieder abſetzt und in den tropfbar flüſſigen Zuſtand zurücktritt. Die Vorlage muſs deshalb möglichſt kalt gehalten werden, damit die elaſtiſchen Dämpfe der concentrirteſten Eſſigſäure ſich ſchnell genug verdichten können, ohne welche Vorſicht ſie leicht das Lutum abtreiben, oder die Gefäſse zerſprengen könnten. Die ſo groſse Menge von Schwefelſäure, mit welcher nach obiger Vorſchrift das eſſigſaure Kali zur Darſtellung der concentrirteſten kryſtalliſabeln Eſſigſäure in Berührung geſetzt wird, iſt deshalb nöthig, weil dadurch das Kryſtallwaſſer des eſſigſauren Kali's eingeſogen und feuerbeſtändiger gemacht wird, welches ſonſt die deſtillirende Eſſigſäure zu ſehr verdünnen und ſchwächen würde. Auf der ſehr groſsen Flüchtigkeit der waſſerfreyen Eſſigſäure, und auf der durch die Anziehung von der überſchüſſig zugeſetzten concentrirten Schwefelſäure bewirkten gröſsern Feuerbeſtändigkeit des Kryſtallwaſſers des eſſigſauren Kali's, wodurch vermittelſt behutſam regierten Feuers die Abſonderung beider gar leicht bewirkt werden kann, beruht die Darſtellung der waſſerfreyen concentrirteſten Eſſigſäure.

Die Beymiſchung und Abſcheidung der ſchwefeligen Säure beruhet auf den ſchon vorhin angeführten Urſachen, und darauf, daſs die durch den Zuſatz von Manganoxyd gebildete Schwefelſäure an das Kali des zugeſetzten eſſigſauren Kali's tritt, und dadurch gebunden wird; nur daſs erſtere, die Beymiſchung der ſchwefeligen Säure nämlich, wegen der gröſsern Menge der bey dieſer Arbeit anzuwenden nöthigen freyen Schwefelſäure leichter möglich wird.

§. 216.

Beschreibung der Eigenschaften der concentrirtesten, der concentrirten und der verdünnten reinen Essigsäure.

Die reine concentrirteste Essigsäure ist eine ungefärbte vollkommen durchsichtige tropfbare Flüssigkeit, die eine Eigenschwere von 1,055 besitzt, weisse Nebel ausstösst, bey dem zweyten oder dritten Grade der Reaumurschen Scale über dem Gefrierpunkt in prismatischen, nadelförmigen, auch blätterigen und andern Krystallen krystallisirt, und erst bey einer Temperatur von etwas über 10° Reaumur wieder flüssig wird. Sie besitzt einen sehr sauren angenehmen Geschmack und einen höchst durchdringenden aromatischen (nicht schwefeligen) Geruch. Sie ist sehr leicht zu verflüchtigen und undestillirbar, ohne zerlegt zu werden. Wird sie in Dampfgestalt durch glühende Glasröhren geleitet, so erlangt sie blos einen etwas brenzlichen Geruch. Beym Hindurchstreichen aber durch glühende eiserne Röhren, wird sie völlig zerstört, und ihre Bestandtheile treten zum kohlenstoffsauren Gase und Kohlenwasserstoffgase zusammen, und das Eisen wird vollkommen oxydirt. Sie brennt, wenn sie bis zum Verflüchtigen erhitzt worden ist, bey Annäherung eines flammenden Körpers mit leichter blauer Flamme. Mit Wasser verbindet sie sich in allen Verhältnissen, und zieht auch solches aus der Luft an. Durch Salpetersäure wird sie zerstört und in Wasser und Kohlenstoffsäure verwandelt. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden verbindet sie sich zu einer Reihe eigenthümlicher Salze, die sich besonders dadurch auszeichnen, dass sie in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure weisse Nebel von Essigsäure entwickeln. Sie soll in 100 Theilen 13,94 Wasserstoff, 35,81 Kohlenstoff, und 50,19 Sauerstoff enthalten.

Die reine concentrirte, auf die oben angeführte Art aus dem essigsauren Bley gewonnene Essigsäure, besitzt zwar Durchsichtigkeit und Ungefärbtheit mit der con-

concentrirten gemein; allein ihre Eigenſchwere iſt nur 1,030, auch ſtöſst ſie keine Nebel aus, kryſtalliſirt nicht, riecht bedeutend weniger ſauer, jedoch angenehm, und ſchmeckt auch weniger ſauer, jedoch ebenfalls angenehm. Sie iſt auch leicht zu verflüchtigen und deſtillirbar, ohne zerlegt zu werden, erfordert jedoch eine etwas ſtärkere Hitze. Gegen die Salzbaſen verhält ſie ſich wie die concentrirteſte Eſſigſäure, nur mit weniger Kraft. Durch die Salpeterſäure wird ſie weniger leicht zerlegt als die concentrirteſte, und ſo auch durch glühendes Eiſen. 2 Theile davon ſättigen 1 Theil trocknes, gereinigtes, kohlenſtofffaures Potaſchenkali.

Die reine verdünnte, aus dem Eſſig durch Deſtillation abgeſchiedene Eſſigſäure (der deſtillirte Eſſig), beſitzt alle die angeführten Eigenſchaften der concentrirten Eſſigſäure, nur in einem weit geringern Grade. Ihr Geſchmack iſt ſchwächer, aber rein und merklich ſauer, und ihr Geruch eben ſo, dabey etwas geiſtig, nur darf er nicht brenzlich ſeyn. Ihre Eigenſchwere wechſelt zwiſchen 1,010 und 1,015 nach der Güte des dazu verwendeten Eſſigs. 18 bis 20 Theile deſſelben müſſen wenigſtens 1 Theil trocknes, unvollkommen kohlenſtofffaures Kali (*Kali ſubcarbonicum*) vollkommen ſättigen.

§. 217.

Prüfung der verſchiedenen Arten Eſſigſäure auf mögliche Verunreinigungen.

Als mögliche Verunreinigungen der verſchiedenen Arten Eſſigſäure laſſen ſich folgende annehmen: 1) die durch eine zu groſse Menge beygemiſchtes Waſſer, wodurch die verſchiedenen Säuren zu geſchwächt erſcheinen; 2) die durch Schwefelſäure und ſchwefelige Säure bey der concentrirteſten und concentrirten Eſſigſäure, wenn ſolche nicht durch Rectification über ſchwarzes Manganoxyd und eſſigſaures Bley, oder eſſigſaures Kali davon getrennt worden ſind; 3) die durch Salzſäure bey

der concentrirteften Eſſigſäure, wenn zu ihrer Darſtellung ein ſalzſaures kalihaltiges, eſſigſaures Kali genommen wurde, und die Salzſäure nicht durch Rectification über eſſigſaures Kali abgeſchieden worden iſt; 4) die durch Bley, wenn bey der Deſtillation der concentrirten Eſſigſäure aus dem eſſigſauren Bley nicht ſauber verfahren worden, oder von der Miſchung etwas übergeſprützt iſt, welches bisweilen der Fall leicht ſeyn kann, wenn die Deſtillation aus einer Retorte veranſtaltet wurde; 5) die durch brenzliches Oel, bey der durch Deſtillation dargeſtellten ſchwachen Eſſigſäure, wenn die Deſtillation zu lange fortgeſetzt, oder nicht mit Kohlenzuſatz veranſtaltet war.

Die erſte Verunreinigung, die durch Waſſer, giebt theils der ſchwächere Geruch und Geſchmack, theils die verminderte Sättigungscapacität zu erkennen.

Die Verunreinigung der concentrirten Eſſigſäure durch ſchwefelige Säure, und des deſtillirten Eſſigs durch brenzliche Eſſigſäure, giebt ſchon der Geruch deutlich zu erkennen.

Die Verunreinigung durch Schwefelſäure läſst ſich entdecken, wenn man zu der zu prüfenden Eſſigſäure einige Tropfen einer Auflöſung von eſſigſaurem Baryt hinzufügt, und dadurch ein weiſser Niederſchlag entſteht, der ſich beym Verdünnen mit Waſſer nicht wieder auflöſen läſst, und welcher ſchwefelſaures Baryt iſt, wenn er mit concentrirter Salzſäure übergoſſen, keine ſchwefelige Säure entwickelt. Die Gegenwart der Salzſäure entdeckt man, wenn durch Zuſatz einiger Tropfen einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Silber, ein flockiger, geronnener Milch ähnlicher Niederſchlag von ſalzſaurem Silben entſteht.

Die Verunreinigung durch Bley läſst ſich dadurch darthun, wenn etwas der einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen, mit 2 bis 3 Mahl ſo viel Waſſer verdünnten Eſſigſäure, mit ſchwefelwaſſerſtoffhaltigem Waſſer vermiſcht, einen bräunlichen oder ſchwärzlichen Nie-

derfchlag von hydrothionfaurem Bley bildet. Diefer fo eben angeführten Verunreinigung könnte auch ein deftillirter Eſſig unterworfen ſeyn, der aus einer Blaſe mit einem Helme und Kühlfafsröhre von bleyhaltigem Zinn deftillirt worden wäre, und bey ihm auch diefe Verunreinigung auf dieſelbe Art zu entdecken ſeyn.

b) Von der Zitronenſäure.

(*Acidum citricum* ſ. *pomorum citri.*)

§. 218.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Scheele, der mit ſo mancher wichtigen Entdeckung die Chemie bereicherte, entdeckte auch zuerſt 1784 das Verfahren, deſſen man ſich jetzt noch, mit nur wenigen Abänderungen, bedient, durch kohlenſtoffſaures Kalk und Schwefelſäure die Zitronenſäure im gereinigten kryſtalliſirten Zuſtande darzuſtellen; und lehrte viele ihrer Eigenſchaften in dieſem Zuſtande.

M. ſ. hierüber Bergmann's *Opuſc. phyſic. chemic.* Vol. III. p. 372., und v. Crell's chemiſche Annalen, 1784. B. II. S. 25.

Weſtrumb war 1788 mit Verſuchen beſchäftigt, über dieſen Gegenſtand mehr Licht zu bringen. Er fand unter andern dabey, dafs 4 Pfund (64 Unzen) Zitronenſaft zur Abſcheidung und Neutraliſirung der Säure 3 Unzen Kreide nöthig haben, 5 Unzen 1 Drachme zitronenſaures Kalk liefern, dafs dieſes 5 Loth 3 Quentchen rectificirte engliſche Schwefelſäure zur Abſcheidung der Säure erfordere, und dafs ſich daraus 3 Unzen 3 Drachmen feſte Zitronenſäure abſcheiden laſſe.

M. ſ. hierüber deſſen kl. phyſ. und chemiſche Abhandlungen, B. II. H. 1. S. 253.

1791 machte Richter ein neues vortheilhaftes Verfahren, die Zitronenſäure aus dem Zitronenſafte

rein darzuſtellen, bekannt, das jedoch für den gewöhnlichen Apotheker deshalb nicht empfehlungswerth iſt, weil Bleyzucker dabey angewendet wird, welchen man bey dem Scheele'ſchen Verfahren nicht nöthig hat. Das Weſentlichſte dieſes Verfahrens beſteht in Folgendem: Der Zitronenſaft wird mit kohlenſtofffaurem Kali neutraliſirt, der filtrirten Auflöſung ſo lange eine Auflöſung von eſſigſaurem Bley zugeſetzt, als noch ein weiſſer Niederſchlag von zitronenſaurem Bley entſteht, welcher, nachdem er wiederholt ausgewaſchen worden iſt, mit ſo viel Schwefelſäure zerlegt wird, als zur Zerlegung der zur Niederſchlagung der Zitronenſäure gebrauchten Menge eſſigſauren Bleyes nöthig iſt u. ſ. f.

M. ſ. hierüber Richter über die neuern Gegenſtände der Chemie, 1 Stück. 1799. S. 71 u. f.

Noch ein anderes Verfahren, die reine Zitronenſäure aus dem Zitronenſafte zu ſcheiden, ſchlug Brugnatelli gegen das Jahr 1796 vor, welchem zu Folge man durch wiederholtes Reinigen des friſchen Zitronenſaftes mit dem vierten Theil Alkohol den Schleim abſondern, den Weingeiſt von der Säure wieder abziehn, und durchs Verdunſten der rückſtändigen Säure bis zur Syrupsdicke dieſelbe in Kryſtallen abſcheiden ſoll. Welches Verfahren aber noch nicht durch die Erfahrung Anderer beſtätigt worden iſt.

M. ſ. hierüber deſſen Abhandlung in v. Crell's chemiſchen Annalen, 1797. S. 160., und Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 5. B. 1. St. S. 182.

Dize fand um das Jahr 1798, daſs man zur Sättigung der Säure in 100 Pfund gutem Zitronenſafte 6¼ kohlenſtofffaures Kalk (Kreide) nöthig habe, und daſs das dadurch erhaltene zitronenſaure Kalk 6¼ Pfund trocken betrage. Zur Zerlegung von 100 Theilen zitronenſaures Kalk, ſchreibt er 500 Theile Schwefelſäure von 19° der Beaumé'ſchen Scale vor.

M. ſ. hierüber deſſen *Mémoire ſur la criſtalliſation et les propriétés de l'acide citrique*, im *Journal de la ſoc. d. Pharmaciens.*

Paris, ann. V. No. 6. pag. 42., und Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 6. B. 2. St. S. 205, und Scherer's Journal, 2. B. 1799. S. 707—711.

Säerſen zeigte 1801, daſs das von Scheele angegebene, durch Dize beſtätigte Verhältniſs des Zuſatzes der Schwefelſäure zum zitronenſauren Kalke, wie 1:2, wenn man eine Schwefelſäure von 1,850 anwendet, bis auf eine Kleinigkeit das richtigere ſey.

M. ſ. hierüber deſſen Abhandlung im Berliniſchen Jahrbuche auf das Jahr 1805. S. 175—244.

§. 219.

Beſte Darſtellungsart der Zitronenſäure im reinen kryſtalliſirten Zuſtande.

Um die reine Zitronenſäure (*Acidum citricum*) darzuſtellen, verfährt man am beſten folgender Maaſsen: In einem Keſſel von reinem engliſchen Zinn, oder in einer geräumigen feuerfeſten wohlglaſurirten Schale, bringe man vermittelſt Kohlenfeuer eine beliebige Menge klaren filtrirten friſchen Zitronenſaft zum Sieden, ſetze hierauf allmählig unter beſtändigem Umrühren mit einem porcellanenen oder gläſernen Spatel, durch Schlämmen und Auswaſchen gereinigte Kreide, oder beſſer feingepülverten Kalkſpath, oder carrariſchen Marmor ſo lange hinzu, bis ſich das bey jedem vorherigen Hinzuſetzen ſich zeigende Aufbrauſen der entweichenden Kohlenſtofffäure nicht mehr äuſsert, und das in die Flüſſigkeit getauchte Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird, wozu man auf 100 Theile guten Zitronenſaft gegen 6 bis 7 Theile nöthig haben wird. Jetzt entferne man das Geſchirr vom Feuer, und hat man ſich eines Keſſels von Zinn zur Sättigung bedient, ſo gieſse man deſſen ganzen Inhalt in einen irdenen Topf, und ſtelle dieſen zur ruhigen Abſonderung eines noch aufgelöſt ſeyenden Antheils zitronenſauren Kalks 24 bis 48 Stunden wohl bedeckt an einem kalten Orte bey Seite,

gieſse hierauf die über dem zitronenſauren Kalke ſtehende klare Flüſſigkeit behutſam ab, gebe auf den Rückſtand noch einige Mahle oder ſo lange bis die davon ablaufenden Abwaſchflüſſigkeiten geſchmacklos und ungefärbt ablaufen, und das zitronenſaure Kalk ſelbſt völlig weiſs geworden iſt, 4 bis 6 Mahl ſo viel warmes Waſſer als es beträgt, unter jedesmahligem ſtarken Bewegen der Maſſe, ſondere jedes Mahl durch ruhiges Stehen und behutſames Abgieſsen die Abwaſchflüſſigkeiten vom zitronenſauren Kalke und trockne dieſes auf ſauberes weiſses Filtrirpapier gebracht völlig aus. In dieſem Zuſtande übergieſse man das zitronenſaure Kalk in einem gläſernen Kolben oder ſaubern ſteinernen Topfe mit halb ſo viel als es wiegt, reiner rectificirter und von flüchtigen Stoffen befreyeter Schwefelſäure von 1,850 Eigenſchwere, die man vorher mit 8 Mahl ſo viel deſtillirtem Waſſer vermiſcht hat, ſetze das Gemenge zur 48 bis 72-ſtündigen Digeſtion in ein Sandbad und vermehre die gegenſeitigen Berührungspunkte durch behutſames Umrühren mit einem gläſernen Spatel, Röhre, und dergl. Hierauf bringe man das Gemenge zum ruhigen Ablagern des entſtandenen ſchwefelſauren Kalks an einen kühlen Ort, laſſe es eine dazu gehörige Zeit ſtehen, ſondere die überſtehende, die Zitronenſäure aufgelöſt enthaltende Flüſſigkeit durchs Abgieſsen und durchs Aufgieſsen auf ein ſauberes ausgekochtes leinenes Tuch möglichſt ab, waſche den Rückſtand noch 1 bis 2 Mahl mit 8 Mahl ſo viel deſtillirtem Waſſer als es dem Umfange nach beträgt, aus, trenne die Flüſſigkeit auf die eben angezeigte Art vom ſchwefelſauren Kalk, und ziehe jetzt davon in einer geräumigen Retorte nach Maafsgabe der Menge derſelben auf 1, 2 bis 3 Mahl ſo viel Flüſſiges ab, daſs der Rückſtand noch dem vierten Theile des anfangs zur Verdünnung der Schwefelſäure angewendeten Waſſers gleich kommt. Die ſo verdichtete ſaure Flüſſigkeit ſondere man durch ein ausgekochtes feines leinenes Tuch von dem noch abgeſchiedenen

ſchwefelſauren Kalk und rauche ſie in einer porcellanenen oder gläſernen Schale im Sandbade bis zur mäſsig ſtarken Syrupsconſiſtenz ab, ſondere ſie nochmals vermittelſt des Durchgieſsens durchs vorige leinene Tuch von etwas noch abgeſchiedenem ſchwefelſauren Kalke ab, gebe ſie in die vorige oder in eine kleinere Schale zurück, und ſtelle ſie wohl bedeckt und gegen Staub geſichert zum allmähligen Verdunſten an einen warmen Ort, im Sommer in den Sonnenſchein und im Winter in die Nähe des Stubenofens, wodurch die Zitronenſäure in gelblich gefärbten Kryſtallen anſchieſsen wird. Wenn ſich ſolche beym fortgeſetzten allmähligen Verdunſten nicht mehr vermehren, ſo trenne man ſie durchs Abtröpfeln vom flüſſigen ſchmierigen unkryſtalliſirbaren Rückſtande, und um die Zitronenſäure um ſo ſicherer und leichter von einem geringen Antheile anhängender freyen Schwefelſäure zu reinigen, ſo waſche man die abgeſonderten Kryſtalle davon mit etwas Weinalkohol ſchnell ab, und vollende deren Reinigung durch neues Auflöſen in 8 Theilen kaltem Waſſer, wobey noch etwas ſchwefelſaures Kalk zurückbleiben wird, von welchem man die Auflöſung ruhig abgieſst, ferner durch ½ſtündiges Sieden der Auflöſung in einem gläſernen Kolben oder irdenen Schale mit einer, den 20ſten Theil der aufgelöſten Zitronenſäure betragenden Menge friſch geglüheter, harter, gröblich gepülverter und von Aſche und von allem feinen Pulver vollkommen abgeſonderter Kohlen, Filtriren durch reines weiſses Flieſspapier, oder Koliren durch das vorhin gebrauchte dichte leinene Tuch und Kryſtalliſiren der waſſerklaren Flüſſigkeit.

Sollte, was der Fall bey dem angegebenen Verhältniſſe nicht leicht ſeyn kann, die Flüſſigkeit zu viel freye Schwefelſäure enthalten, ſo daſs dadurch das Kryſtalliſiren der Zitronenſäure verhindert würde, ſo muſs man zur Abſcheidung derſelben allmählig ſo viel kohlenſtoffſaures Kalk hinzufügen, bis durch zu etwas der filtrirten Säure hinzugeſetztes ſalpeterſaures Baryt kein

merklicher Niederschlag mehr erfolgt. Sollte gegentheils, was ebenfalls aus dem angeführten Grunde nicht zu erwarten steht, nicht so viel Schwefelsäure zu dem zitronensauren Kalke hinzugefügt worden seyn, um solchen völlig zu zerlegen, so dafs solcher die Darstellung der reinen Zitronensäure wegen seiner Leichtauflöslichkeit verhinderte, so mufs nach Maafsgabe desselben noch etwas Schwefelsäure hinzugefügt werden; um so mehr, da ein geringer Ueberschufs derselben zur Zerstörung und Abscheidung des Schleims von der Zitronensäure sehr behülflich ist, übrigens aber wie angegeben verfahren werden. Noch zu bemerken ist es, dafs die Entfärbung der Zitronensäure auch durchs Hinzutröpfeln einer geringen Portion reiner Salpetersäure zu der siedenden Auflösung der kryftallisirten Zitronensäure bewirkt werden kann, nur dafs dabey ein Theil Zitronensäure zerstört wird, und der Geruch von salpetriger Säure der Zitronensäure gern anhängt.

§. 220.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darstellung der reinen Zitronensäure aus dem Zitronensafte.

Der Zitronensaft ist als eine Auflösung der reinen Zitronensäure im Wasser anzusehen, welcher noch etwas Aepfelsäure, Schleim, färbender Stoff und Extractivstoff beygemischt ist. Um die Zitronensäure von diesen Beymischungen zu trennen, so wird das kohlenstoffsaure Kalk hinzugefügt, welches, wenn es mit dem erwärmten Zitronensafte in Berührung kommt, sich mit der Zitronensäure und der Aepfelsäure zum zitronensauren und äpfelsauren Kalke vereinigt, wobey die mit dem Kalke vorher verbunden gewesene Kohlenstoffsäure unter aufbrausendem Geräusch entweicht. Das entstandene zitronensaure Kalk fällt dabey wegen seiner Schwerauflöslichkeit zu Boden und in der überstehenden Flüssigkeit befindet sich, nebst dem auflöslichen äpfelsauren

Kalke, der Schleim, Extractivſtoff und färbende Antheil; jedoch fällt auch ein geringer Antheil Schleim und färbender Stoff mit dem zitronenſauren Kalke nieder, zu deſſen Entfernung eben das ſorgfältig wiederholte Auswaſchen nöthig wird, und ohne welche Vorſicht die Zitronenſäure noch mehr damit verunreinigt werden würde. Aus der erſten von dem zitronenſauren Kalke abgeſchiedenen Flüſſigkeit läſst ſich durch Alkohol äpfelſaures Kalk abſcheiden, aus welchem durch eine gleiche Behandlung wie mit dem zitronenſauren Kalk durch Schwefelſäure Aepfelſäure dargeſtellt werden kann. Das ruhige, eine Zeitlang dauernde Hinſtellen der Flüſſigkeit, aus welcher die Säure durch kohlenſtofffaures Kalk iſt getrennt worden, iſt deshalb nöthig, damit ſich noch eine gute Portion aufgelöſtes zitronenſaures Kalk daraus abſcheiden könne, welches etwas langſam und bisweilen erſt nach einigen Tagen geſchieht. Die Abſcheidung der Säure aus dem niedergeſchlagenen zitronenſauren Kalke durch Schwefelſäure iſt theils der Erfolg der gröſsern Verwandtſchaft der Schwefelſäure zum Kalke des zitronenſauren Kalks, welcher ſich damit zum ſchwefelſauren Kalk (Gyps) vereinigt, während die Zitronenſäure an die Flüſſigkeit tritt, theils der Leichtauflöslichkeit der Zitronenſäure und der Schwerauflöslichkeit des ſchwefelſauren Kalks. Die Darſtellung der Zitronenſäure in reinem kryſtalliſirten Zuſtande aus der durch lebhaftes Verdunſten concentrirten Auflöſung, durch allmähliges Verdunſten, erfolgt durch die eigenthümlichen gegenſeitigen Anziehungskräfte ihrer allmählig ausgeſchieden werdenden Maſſentheilchen, wodurch ſie ſich zu gröſsern ihrer Natur angemeſſenen regelmäſsigen Maſſen zu vereinigen ſtreben, welcher Erfolg durch ein zu ſtürmiſches und unruhiges Kryſtalliſiren verhindert wird. Daſs ſich bey dieſem Verdunſten der flüſſigen Zitronenſäure noch immer ſchwefelſaures Kalk abſcheidet, beruhet in der Auflöslichkeit deſſelben in groſsen Mengen Waſſer, die durch die freye Zitronen-

säure verstärkt wird und bey der durchs Verdunsten bewirkten Entfernung und allmähligen Verringerung des Auflösungsmittels nothwendig wieder abgeschieden werden muss. Die Behandlung der durch die erste Kryställisation erhaltenen Zitronensäure zur Wegnahme der freyen Schwefelsäure mit Alkohol geschieht deshalb, damit desto leichter die bey der zweyten Kryställisation erhaltenen Kryställe völlig gereinigt davon erscheinen, und zwar deshalb mit Alkohol, damit neben der Schwefelsäure nicht zu viel Zitronensäure aufgelöst werde, welches der Fall seyn würde, wenn man dazu Wasser anwendete. Das Kochen der aufgelösten Säure mit Kohlenpulver geschieht deshalb, damit dadurch der der Säure noch anhängende Schleim und Färbestoff zerstört und von solcher abgeschieden werde. Von Asche und feinem Pulver müssen die zur Reinigung der Zitronensäure angewendeten Kohlen deshalb befreyet seyn, damit erstens durch jene nicht ein Antheil Säure neutralisirt, und zweytens durch diese nicht die Absonderung der gereinigten Säure erschwert werde, da ein zu feines Kohlenpulver bisweilen ein mehrmahliges Filtriren oder Koliren zur völligen Reinigung der Säure von demselben nöthig macht.

§. 221.

Beschreibung der Eigenschaften der reinen Zitronensäure.

Die Zitronensäure kryställisirt in Octaëdern, auch rautenförmigen Säulen, deren Seitenflächen gegen einander unter einem Winkel von 160° bis 170° geneigt und auf beiden Seiten vierseitig zugespitzt sind. Sie ist ungefärbt, geruchlos, schmeckt stark, doch angenehm sauer und bleibt unverändert an der Luft. Auf glühenden Kohlen erhitzt, schmilzt sie, schwillt darauf auf, stösst einen scharfen stechenden, dem gebrannten Zucker ähnlichen Dampf aus und hinterlässt wenig Kohle. In verschlossenen Gefässen der trockenen Destillation

unterworfen, wird sie zum Theil unverändert verflüchtiget, zum Theil wird sie zersetzt, und liefert Essigsäure, Kohlenstoffsäure und etwas Kohlenwasserstoffgas und als Rückstand bleibt ein wenig Kohle. Sie ist in Wasser so auflöslich, dass sie nur die Hälfte ihres eigenen Gewichts siedendes und $\frac{1}{4}$ kaltes zu ihrer Auflösung bedarf. Durchs Erhitzen mit Schwefelsäure wird sie in Essigsäure, und mit der Salpetersäure in Sauerkleesäure und Essigsäure verwandelt. Mit den Salzbasen vereinigt sie sich zu einer Reihe eigenthümlicher Salze (zitronensaure Salze). Von der ähnlichen Weinsteinsäure unterscheidet sie sich unter andern dadurch, dass sie nicht wie jene mit dem Kali ein Salz mit Ueberschuss an Säure bildet.

§. 222.

Prüfung der Zitronensäure auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen der Zitronensäure mögen ohngefähr folgende seyn: 1) Die durch Schwefelsäure; 2) die durch schwefelsaures Kalk; 3) die durch Bley, wenn die Zitronensäure nach Richter's Vorschrift mit essigsaurem Bley dargestellt und nicht von jedem Hinterhalte an Bleyoxyd gereinigt worden ist; 4) wenn anstatt der Zitronensäure die Weinsteinsäure angewendet wird.

Die erste Verunreinigung, die durch Schwefelsäure, wird sich schon durch das Feuchtseyn der getrockneten Kryställe der Zitronensäure entdecken, bestimmter aber folgender Maasen darthun lassen. In eine Auflösung von etwas einer der Verunreinigung mit Schwefelsäure verdächtigen Zitronensäure in destillirtem Wasser tröpfele man eine Auflösung von salzsaurem oder salpetersaurem Baryt: erfolgt ein bedeutend weisser Niederschlag, der in diesem Falle schwefelsaures Baryt ist, so ist die Gegenwart der Schwefelsäure bewiesen.

Die zweyte Verunreinigung, die durch ſchwefelſaures Kalk, läſst ſich folgender Maaſsen entdecken: Man neutraliſire etwas der zu prüfenden Zitronenſäure mit Aetzammonium, theile die Auflöſung in 2 Theile und ſetze zu dem einen einige Tropfen einer Auflöſung von ſauerkleeſaurem Kali und zu dem andern von ſalzſaurem Baryt: erfolgt in beiden Fällen ein Niederſchlag, ſo iſt die Gegenwart des ſchwefelſauren Kalks bewieſen; erfolgt aber kein Niederſchlag mit ſalzſaurem Baryt, jedoch einer mit ſauerkleeſaurem Kali, ſo iſt das Kalk als an die Zitronenſäure gebunden anzuſehen.

Die dritte Verunreinigung, die durch Bley, würde ein auf einen Zuſatz von ſchwefelwaſſerſtoffgashaltigem Waſſer zu einer Auflöſung von etwas einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen Zitronenſäure in 8 Theilen Waſſer, erfolgender brauner Niederſchlag darthun.

Die vierte Verunreinigung oder vielmehr Verfälſchung, die durch Unterſchiebung der Weinſteinſäure anſtatt der Zitronenſäure, würde theils die Vergleichung der äuſsern Merkmahle beider Säuren entdecken, noch mehr aber der Niederſchlag zu erkennen geben, welcher in ſolchem Falle entſtehen würde, wenn man von einer geſättigten Auflöſung der verdächtigen Säure, zu einer geſättigten Auflöſung des ſalzſauren Kali's etwas miſchte, denn die reine Zitronenſäure bewirkt in dieſer keinen Niederſchlag.

c) Von der Weinſteinſäure.

(Weinſalzſäure. Weinſäure. Weſentliche Weinſteinſäure. *Acidum tartaricum. Acidum tartari. Sal eſſentiale tartari.*)

§. 223.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Als Scheele 1769 die ſchwer auflösliche Verbindung unterſuchte, welche entſteht, wenn man gereinigten Weinſtein mit kohlenſtofffaurem Kalke und ſiedendem Waſſer behandelt, ſo fand er, daſs ſich ſolche durch Schwefelſäure zerlegen, und dadurch die mit dem Kalke verbundene Säure des Weinſteins trennen laſſe. Er machte dieſe Entdeckung der königlichen Akademie der Wiſſenſchaften zu Stockholm bekannt, die aber darauf keine Aufmerkſamkeit richtete, bis die Abhandlung, welche Scheele's Entdeckung enthielt, durch Retzius aufs neue etwas verändert, derſelben überreicht wurde, worauf dieſe Abhandlung 1770 in die Akten der Akademie aufgenommen erſchien. Jedoch ſcheint Scheele dieſe Säure anfangs blofs flüſſig gekannt und Retzius dieſelbe zuerſt im trocknen Zuſtande dargeſtellt zu haben.

M. ſ. hierüber *Svenska Vetenskaps academiens Handlingar för år* 1770; f. v. Crell's chemiſches Journal, II. Th. 1779. S. 179—188; und Erhardt's Beyträge zur Naturkunde und den damit verbundenen Wiſſenſchaften u. ſ. f. Hannover und Osnabrück, 1787. 8. B. S. 78. Weſtrumb's kl. ph. ch. Abhandl. B. 1. H. 2. S. 227.

1779 beſtimmte Klaproth genauer, in welchem Verhältniſſe ſowohl das kohlenſtofffaure Kalk (Kreide) dem ſauren weinſteinſauren Kali (gereinigter Weinſtein) zur Abſcheidung deſſen freyer Säure, als auch die Schwefelſäure dem entſtandenen weinſteinſauren Kalk (Weinſteinſelenit) zur Abſonderung der Weinſteinſäure vom Kalke zugeſetzt werden müſste. Nach

diesem sollte durch 9 Unzen kohlenstofffaures Kalk die freye Säure von 32 Unzen saurem weinsteinsauren Kali abgeschieden, durch 9 Unzen starke Schwefelsäure die Weinsteinsäure wieder vom Kalk gesondert, und dadurch 10 Unzen reine Weinsteinsäure und 17 Unzen weinsteinsaures Kali erhalten werden.

M. s. hierüber Matthias v. Päken *dissertatio de sale acid. essential. tartari.* Gött. 1779, und Westrumb's kl. ph. chemische Abhandl. B. I. H. 2. S. 228.

Die Herausgeber der zweyten Auflage der *Pharmacopoea suecica* schrieben um dieselbe Zeit zur Abscheidung der Weinsteinsäure aus dem gereinigten sauren weinsteinsauren Kali vor, 2 Pfund gewaschene Kreide mit 32 Pfund Wasser und 7 Pfund gereinigtem Weinstein zu kochen, das entstandene weinsteinsaure Kalk mit 2 Pfund durch 30 Pfund Wasser verdünnter concentrirter Schwefelsäure, zur Absonderung der Weinsteinsäure daraus, zu versetzen, die Flüssigkeit von dem entstandenen schwefelsauren Kalk abzugiessen, und die Säure durch gehöriges Auswaschen von solchem völlig zu scheiden, die saure Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz zu verdunsten, das sich dabey noch ausscheidende schwefelsaure Kalk davon zu trennen und die Säure endlich durch langsames Verdunsten der Flüssigkeit in Krystallen darzustellen, wenn man sich zuvor von der Reinheit der Flüssigkeit von Schwefelsäure durchs Zumischen von einer Auflösung des salpetersauren Bleyes zu etwas der weinsteinsäurehaltigen Flüssigkeit dadurch überzeugt hätte, dass der dabey entstandene Niederschlag beym Behandeln mit Salpetersäure sich in derselben völlig wieder auflöste. Gegentheils enthalte die Flüssigkeit Schwefelsäure und müsse zu deren Abscheidung noch mit etwas weinsteinsaurem Kalk auf die angeführte Weise behandelt werden.

M. s. d. *Pharmacopoea suecica.* Holm. 1779. 8.

1780 schlug Wiegleb zur Abscheidung der freyen Säure aus dem sauren weinsteinsauren Kali anstatt der

Kreide, die bisweilen eisenhaltig ist und dadurch die Weinsteinsäure gelblich färbe, um diese Verunreinigung zu vermeiden, Austerschalen vor. Von diesen hatte er zur Abscheidung der freyen Säure von 2 Pfund saurem weinsteinsauren Kali 9 Unzen nöthig, schied aus dem dadurch erhaltenen weinsteinsauren Kalk durch 10 Unzen Schwefelsäure 10 Unzen krystallisirte reine Weinsteinsäure, und erhielt 16 Unzen neutrales weinsteinsaures Kali.

M. s. hierüber v. Crell's chemisches Journal, IV. 1780. S. 42 u. f., und dessen Handbuch der Chemie, 2te Aufl. 1786. II. B. S. 69.

Bergmann stellte um das Jahr 1783 über die Ausscheidung der Weinsteinsäure aus dem sauren weinsteinsauren Kali, zur Ausmittelung eines bessern Verfahrens ebenfalls Versuche an, und fand, dass zur Abscheidung der freyen Säure von 100 Theilen jenes Salzes 28 Theile gewaschene Kreide nöthig wären, dass das dadurch erhaltene weinsteinsaure Kalk trocken 103 Theile und das neutrale weinsteinsaure Kali gegen 50 Theile betrage, und dass die durch Zersetzung des erhaltenen weinsteinsauren Kalks mit 30 Theilen concentrirter, durch 270 Theile Wasser verdünnter, Schwefelsäure und zwölfstündige Digestion u. s. f. ausgeschiedene Säure gegen 34 Theile ausmache. Die Prüfung auf Schwefelsäure schrieb er wie die *Pharmacopoea suecica* zu veranstalten vor. Zur Ausmittelung aber, ob das weinsteinsaure Kalk völlig zerlegt worden sey, gab er an, etwas davon wohl ausgewaschen auf glühende Kohlen zu werfen. Wenn solches unverändert bleibe, ohne schwarz zu werden, oder den Geruch nach brenzlicher Weinsteinsäure auszustossen, so wäre das schwefelsaure Kalk rein und folglich alles weinsteinsaure Kalk zerlegt. Zugleich schrieb Bergmann ein Verfahren vor, durch Aetzkalk aus dem sauren weinsteinsauren Kali alle Säure zu scheiden.

M. s. hierüber dessen *Opuscul. ph. et ch.* Vol. III. edit. nov. Lipsi. 1786. p. 567.

1785 theilte Göttling die Beobachtung mit, dafs der gereinigte Weinstein im Pfunde bey $3\frac{1}{2}$ Drachmen weinsteinsaures Kalk enthalte.

M. s. dessen Almanach für 1785. S. 147.

Auch Black schrieb um das Jahr 1786 zur völligen Ausscheidung der Säure das Aetzkalk vor.

M. s. hierüber dessen englisch. allgem. Dispensatorium 1786. III. B. S. 289.

Fast zu gleicher Zeit machte Westrumb die Erfahrung Remler's und Hagemann's bekannt, dafs die Weinsteinsäure gewöhnlich noch einige Procente schwefelsaures Kalk enthalte, die sich durch Sauerkleesäure entdecken, und durchs Wiederauflösen der Säure in wenigem kalten Wasser abscheiden lasse.

M. s. hierüber v. Crell's ch. Annalen 1786. S. 64 u. f., und Westrumb's kl. ph. ch. Abh. II. S. 218.

Um dieselbe Zeit machte Lowitz eine verbesserte Methode bekannt, die Weinsteinsäure zu bereiten. Dieser zu Folge sollten zu 8 Theilen mit genugsamem Wasser ins Kochen gebrachter Kreide 30 Theile saures weinsteinsaures Kali zugefügt, die über dem entstandenen weinsteinsauren Kalk stehende Flüssigkeit mit dem weinsteinsauren Kali zur bessern Absonderung der über jenen stehenden Unreinigkeiten noch heifs abgesondert, und das weinsteinsaure Kalk noch 5 Mahl mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Das aus diesen Mengen Materialien entstandene weinsteinsaure Kalk sollte zur Abscheidung der Säure 9 Theile Schwefelsäure bedürfen, da man bey 8 Theilen zu kleine, und bey 10 Theilen zu grofse nicht leicht fein zu pülvernde gelbe Krystalle der krystallisirten Weinsteinsäure erhalte. Auch schreibt er zur schnellen Auflösung des schwefelsauren Kalks, und Ersparung des Feuermaterials und der Zeit, bey einem ohne den anzuführenden Handgriff öfters nöthig werdenden Auflösen, zur Verdunstung der dadurch erhal-

haltenen Abfüfsebrühen fowohl mehr Feuermaterial als Zeit erfordert wird, das fchwefelfaure Kalk bey der erften Abfonderung der weinfteinfäurehaltigen Flüffigkeit in einem leinenen Sacke auszupreffen vor.

M. f. hierüber v. Crell's chemifche Annalen 1786. I. B. 5. St. S. 21.

Gleich darauf gab auch Lowitz an, zur Verhütung des Braun- und Brandigwerdens der Weinfteinfäure und zur gröfsern Entfärbung derfelben fich des Kohlenpulvers zu bedienen, zu welchem Zwecke man zu der Säure von 30 Pfund gegebenen Weinftein 8 bis 10 Unzen davon nöthig habe.

M. f. hierüber a. a. O. 4. St. S. 295 u. f. f.

Zu gleichem Zwecke, nämlich zur Entfärbung der braun oder dunkel gewordenen Weinfteinfäure, empfahl Kels die Salpeterfäure.

M. f. hierüber a. e. a. O. 7. St. S. 40 u. f. f.

Remler beftätigte 1786 die von Lowitz gemachte Erfahrung, nach welcher ein Ueberfchufs von Schwefelfäure bey der Zerlegung des weinfteinfauren Kalks, nicht nur die Veranlaffung zur Bildung gröfserer Kryftalle gebe, fondern auch ihm die Eigenfchaft fchwer zu trocknen mittheile, und was noch wichtiger war, er zeigte auch ein Verfahren, wie man das bey der Ausfcheidung der Weinfteinfäure durch Kalk erhaltene weinfteinfaure Kali zur vollftändigen Abfcheidung der Säure benutzen könne. Diefem zu Folge wird fo lange zu der vom weinfteinfauren Kalk abgefchiedenen, das neutrale weinfteinfaure Kali enthaltenden, Flüffigkeit eine Auflöfung von effigfaurem Kalk hinzugefügt, als noch ein Niederfchlag entfteht, der alsdann wie gewöhnlich durch Schwefelfäure zur Abfcheidung der Weinfteinfäure zerlegt wird. Die über dem entftande-

nen weinsteinsauren Kalk befindliche Flüssigkeit schlug er vor, auf essigsaures Kali zu benutzen.

M. s. hierüber Göttling's Almanach für 1787. S. 173 u. f. und 177.

1787 machte Schiller ein Verfahren bekannt, durch unmittelbare Behandlung des sauren weinsteinsauren Kali's mit Schwefelsäure die Weinsteinsäure abzuscheiden, das aber in der Folge unpraktisch befunden wurde.

M. s. hierüber Crell's chemische Annalen 1787. I. B. 6. St. S. 550.

Wiegleb zeigte fast um dieselbe Zeit, dass die vollkommene Abscheidung der Weinsteinsäure aus dem gereinigten Weinstein durch gebranntes Kalk nach Bergmann's und Black's Angabe nicht ausführbar sey; weil 1) ein grosser Antheil weinsteinsaures Kalk in der entstehenden Aetzkalilauge aufgelöst bleibe, und 2) die dazu gehörige Menge Kalk nicht genau bestimmt werden könne.

M. s. hierüber die zweyte Auflage von Wiegleb's Chemie, II. S. 69.

Um dieselbe Zeit bemerkte Heyer, dass, ohngeachtet Wiegleb den Gebrauch der Kreide wegen ihres Eisengehalts zur Absonderung der Weinsteinsäure aus dem gereinigten Weinstein widerrathen und dagegen Austerschalen zu gleichem Zwecke vorgeschrieben habe, er doch die Kreide den Austerschalen hierin vorziehn müsse, weil diese viel Schleim und fremdartige Salze enthielten, und diese folglich in die Mischung der Produkte der Arbeit brächten; auch sey der Zusatz von Kohle zur Reinigung der Weinsteinsäure weder nothwendig, noch vortheilhaft, und es lasse sich ohne diesen Zusatz eine reine weisse Weinsteinsäure erhalten.

M. s. Göttling's Almanach für 1788. S. 145.

In dieſen Zeitpunkt fällt auch die Anwendung des rohen Weinſteins zur Abſcheidung der Weinſteinſäure von Lowitz und die Darſtellung dieſer daraus durch Hülfe der Kohle im weiſsen und reinen Zuſtande.

M. ſ. deſſen Beyträge in v. Crell's chemiſchen Annalen, 9ter B. S. 252.

So wie früher Wiegleb, ſo wollte es auch Göttling um dieſe Zeit nicht gelingen, nach Black's und Bergmann's Vorſchlage durch gebranntes Kalk die Säure vollkommen aus dem gereinigten Weinſtein zu ſcheiden.

M. ſ. hierüber deſſen praktiſche Vortheile und Verbeſſerungen phyſ. chem. Operat. 1789. S. 265.

1789 theilte Kunſemüller ſein verbeſſertes Verfahren mit, die Weinſteinſäure aus dem Weinſtein zu ſcheiden, wobey er ſich 6 Theile reiner Kreide oder Auſterſchalen zur Hinwegnahme der freyen Säure von 18—19 Theilen gereinigten Weinſtein bediente, und das erhaltene weinſteinſaure Kalk durch 6 Theile engliſche Schwefelſäure von 1,817 Eigenſchwere zerlegte, auch unter andern Handgriffen, die zur Abkürzung und Vortheilhaftmachung der Arbeit beytrugen, die rückſtändige Maſſe von ſchwefelſaurem Kalke zur Abwaſchung der Weinſteinſäure mit einer und eben derſelben Auslaugeflüſſigkeit mehrere Mahle auszuwaſchen vorſchrieb, wodurch Feuer erſpart und die Auflöſung einer zu groſsen Menge Gyps verhindert wurde. Die ſaure Flüſſigkeit concentrirte er durch Deſtillation in einer Retorte, welches er für vortheilhafter hielt, als das gewöhnliche Verdunſten; und als noch 10 Pfund weinſteinſäurehaltige Flüſſigkeit bey 30 Pfund in Arbeit genommenen Weinſtein in derſelben übrig geblieben waren, ſo ſetzte er ſolchen 6 Drachmen Salpeterſäure von 1,250 Eigenſchwere zur Entfärbung hinzu, rauchte ſie nun noch bis zum Kryſtalliſationspunkte ab, goſs ſie zur Abſonderung des noch abgeſonderten ſchwefelſauren

Kalks durch ein linnenes Tuch und erhielt völlig weiſse an der Spitze durchſichtige Kryſtalle. Zu der letzten nach der Kryſtalliſation zurückgebliebenen gelben Flüſſigkeit ſetzte er hoch 1 bis 2 Drachmen Salpeterſäure hinzu und erhielt dadurch auch bis zuletzt weiſse kryſtalliſirte Weinſteinſäure.

M. ſ. hierüber v. Crell's chemiſche Annalen 1789. S. 504—508.

Schwarz zeigte, daſs die bisherige Methode, die Weinſteinſäure auf beygemiſchte Schwefelſäure durch eſſigſaures Bley zu prüfen, fehlerhaft ſey, weil das ſchwefelſaure Bley ebenfalls in der bey der Prüfung hinzuzuſetzenden vorgeſchriebenen Salpeterſäure gleich dem weinſteinſauren Bley auflöslich ſey.

M. ſ. hierüber Göttling's Almanach f. 1794. S. 81—95.

Zu einem ſichern Entdeckungsmittel der Schwefelſäure bey der Weinſteinſäure ſchlug daher hierauf Göttling vor, entweder das ſalpeterſaure Bley anzuwenden, oder etwas der zu prüfenden Weinſteinſäure mit kohlenſtoffſaurem Ammonium zu überſättigen, und hierauf mit etwas ſaurem ſalzſauren Baryt (einer Miſchung aus 2 Drachmen ſalzſaurem Baryt, 1 Unze Salzſäure und 2 Unzen Waſſer) bis zum Hervorſtechen der Säure zu vermiſchen.

M. ſ. a. e. a. O. S. 94—95.

Wiegleb verlieſs 1796 das von ihm früher angegebene Verhältniſs der Schwefelſäure zum weinſteinſauren Kalk bey der Abſcheidung der Weinſteinſäure, und ſchrieb nun ſo viel Schwefelſäure hinzuzuſetzen vor, als man kohlenſtoffſaures Kalk zur Abſonderung der freyen Säure des damit in Berührung gebrachten ſauren weinſteinſauren Kali's gebraucht habe.

M. ſ. die dritte Ausgabe deſſen Handb. d. Chemie 1796.

1799 wendete Lowitz zur Ausſcheidung der Weinſteinſäure aus dem durch Abſcheidung der freyen Wein-

steinsäure vom rohen Weinstein, vermittelst kohlenstoffsauren Kalks erhaltenen neutralen weinsteinsauren Kali das salzsaure Kalk an, so wie früher Remler das essigsaure Kalk in gleicher Absicht bey Anwendung des gereinigten Weinsteins gebraucht hatte, und erhielt durch Zusatz von Kohlenpulver reine weisse kryſtallisirte Weinsteinsäure.

M. s. hierüber v. Crell's chemische Annalen 1799. B. I. S. 99.

Bucholz fand die Anwendung des rohen Weinsteins zur Darstellung der Weinsteinsäure auf die mehr angeführte Art und mit Anwendung des salzsauren Kalks zur völligen Trennung der Säure nicht vortheilhaft, sondern schrieb dazu den gereinigten Weinstein vor, bey dessen Anwendung er von 3 Pfund desselben durch zuerst angestellte Trennung der freyen Säure mit Kreide, und nachherige vollständige Ausscheidung derselben aus dem entstandenen neutralen weinsteinsauren Kali durch salzsaures Kalk 4 Pfund weinsteinsaures Kalk erhielt, der zerlegt gegen 35 Unzen kryſtallisirte weisse Weinsteinsäure lieferte.

M. s. hierüber dessen Beyträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, II. Heft, S. 88.

Die in den verschiedenen hier angeführten und auch andern nicht angeführten Angaben der Chemiker herrschenden grosen Verschiedenheiten und schwankenden Vorschriften in dem bey der Darstellung der Weinsteinsäure aus dem Weinstein anzuwendenden Verhältnisse der dazu nöthigen Materialien veranlasten Bucholz 1800 zu einer Reihe von Versuchen zur nöthigen Aufklärung über diesen Gegenstand, auf welche er das zum Theil unten §. 224. angeführte Verfahren, die Weinsteinsäure darzustellen, und ihre Prüfung auf Schwefelsäure gründete. Die wichtigsten Resultate dieser Untersuchungen waren unter andern folgende: 6 Pfund (à 16 Unzen) gereinigter Weinstein erfordern

zur Abstumpfung der freyen Säure 26 Unzen geschlämmte wohlgetrocknete Kreide und liefern 3 Pfund 6 Unzen trocknes neutrales weinsteinsaures Kali und 4 Pfund 2 Unzen staubig trocknes weinsteinsaures Kalk. — Zur Zersetzung eines Pfundes trocknen weinsteinsauren Kalks und völligen Ausscheidung der darin enthaltenen Weinsteinsäure, ohne dafs dabey ein grofser Ueberschufs von Schwefelsäure in die Flüssigkeit kommt, sind 6 Unzen 7 Drachmen 50 Gran Schwefelsäure von 1,840 Eigenschwere nöthig. — 6 Pfund gereinigter Weinstein liefern 35 — 36 Unzen reine krystallisirte Weinsteinsäure. Die reine Weinsteinsäure ist in mäfsiger Hitze und für sich nicht so leicht zerstörbar als man glaubte. Nur bey einem Ueberschufs an Schwefelsäure wird sie dabey leicht verändert, gefärbt und in Aepfel- und Essigsäure verwandelt. — Salpetersaures und salzsaures Baryt sind, wenn man sich von der Abwesenheit des schwefelsauren Kalks vorher versichert hat, zur Entdeckung der freyen Schwefelsäure bey der Weinsteinsäure am sichersten und bequemsten anzuwenden; weil sie durch die reine Weinsteinsäure nicht verändert werden. Um eine, ganz von schwefelsaurem Kalk gereinigte, chemisch reine Weinsteinsäure zu erhalten, so ist dazu die Auflösung der schon möglichst rein dargestellten, jedoch immer noch 1 bis 3 Procent schwefelsaures Kalk enthaltenden Weinsteinsäure in Alkohol erforderlich.

M. s. hierüber dessen Abhandlung in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 7. B. 1. St. 1800. S. 21 u. f.

1805 verbesserte Bucholz seine Bereitungsmethode der Weinsteinsäure dadurch, dafs er bey Bereitung derselben in etwas bedeutender Menge, zur Verdunstung der dabey erhalten werdenden grofsen Menge Abwaschflüssigkeiten einen zinnernen Kessel anwendete, und aus der verdunsteten Säure den Antheil von aufgelöstem Zinn durch Zusatz von Schwefelkalk abschied. Durch welches Verfahren viel Feuer, Gefäfse und Zeit

erſpart werden, und auch ſonſt mancherley Bequemlichkeiten bey dieſer Arbeit hervorgehen.

M. ſ. hierüber deſſen Abhandlung in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 14. B. 1. St. 1805. S. 104—117.

Beynahe zu gleicher Zeit machte Süerſen auf die Anwendung der Richter'ſchen Tabellen bey der Ausſcheidung der Weinſteinſäure aus dem weinſteinſauren Kalke zur Beſtimmung der dazu nöthigen Schwefelſäure nach dem ſpecifiſchen Gewichte derſelben aufmerkſam.

M. ſ. hierüber das Berliniſche Jahrbuch für die Pharmacie 1805. S. 235.

Zur Erreichung eines gleichen von Bucholz beabſichtigten Zwecks, nämlich eines ſchnellen, mit Erſparung von Zeit, Feuermaterial und Gefäſsen verknüpften Verdunſtens der beym Auswaſchen des ſchwefelſauren Kalks von der Bereitung der Weinſteinſäure erhaltenen häufigen Flüſſigkeiten, ſchlug Gehlen 1806 einen kupfernen Keſſel als vortheilhafter vor.

M. ſ. hierüber das Berliniſche Jahrb. 1806. S. CXXXVIII u. f.

Bucholz mittelte 1811 durch Verſuche aus, daſs ein kupferner Keſſel nach Gehlen's Vorſchrift ſich allerdings beſſer zum Verdunſten der weinſteinſauren Flüſſigkeit bey der Bereitung des Weinſteins anwenden laſſe, weil das Kupfer von der Weinſteinſäure nicht nur ſchwerer aufgelöſt werde, ſondern ſich auch leichter durch Hydrothionſäure oder Schwefelwaſſerſtoffgas wieder ausſcheiden laſſe.

§. 224.

Beſte Bereitungsart der Weinſteinſäure.

Um die Weinſteinſäure (*Acidum tartaricum*) zu bereiten, verfährt man am beſten, wie folgt: In einem geräumigen zinnernen Keſſel gebe man 24 Pfund (à 16 Unzen) reines Brunnenwaſſer, bringe ſolches zum Sieden, ſetze hierauf 6 Pfund (96 Unzen) gereinigtes,

saures weinsteinsaures Kali (gereinigter Weinstein) hinzu, und füge alsdann allmählig und in kleinen Portionen so lange eisenfreye, präparirte und geschlämmte, getrocknete und wieder gepülverte Kreide zu der heissen Auflösung, als noch ein Aufbrausen entsteht, und das in die Flüssigkeit getauchte Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird, welchen Zweck man durch einen Zusatz von 26 Unzen der angeführten trocknen Kreide erreichen wird. Ist auf diese Art die freye Säure des sauren weinsteinsauren Kali's durch die Kreide abgeschieden worden, so entferne man den Kessel vom Feuer, lasse ihn zur Absonderung des gebildeten weinsteinsauren Kalks ruhig stehen, giesse hierauf die das neutrale weinsteinsaure Kali enthaltende Flüssigkeit nebst obenauf liegendem Schmutze und dergl. ruhig davon ab, wasche den Rückstand mit so viel Wasser als die abgegossene Salzlauge betrug, aus, sondere auf gleiche Weise wie vorhin das Flüssige vom weinsteinsauren Kalke und gebe es zur ersten Salzauflösung. Das weinsteinsaure Kalk behandle man nun auf dieselbe Weise noch 1 oder 2 Mahl mit der nöthigen Menge Wasser zur völligen Auslaugung der noch anhängenden salzigen, und Abschwemmung der noch dabey befindlichen schmutzigen Theile, und gebe ihn endlich zur gänzlichen Absonderung und Austrocknung des Flüssigen auf ein linnenes Tuch und sauberes Fliesspapier. Bey der Bearbeitung der angegebenen Menge gereinigten Weinsteins und Kreide wird man 4 Pfund und 3 bis 4 Unzen (67 bis 68 Unzen) staubig trocknes weinsteinsaures Kalk erhalten. Dieses rühre man nun in einem geräumigen irdenen wohlglasurirten Topfe oder in einem gläsernen Kolben mit so viel reinem Wasser an, dass dadurch ein dünner Brey entsteht, gebe zu diesem auf jedes Pfund des in Arbeit genommenen weinsteinsauren Kalks 7 Unzen einer ungefärbten Schwefelsäure von 1,840 bis 1,850 Eigenschwere, von welcher vorher die flüchtige, wasserleere krystallisirbare Schwefelsäure geschieden worden

ist, oder die man durchs Sieden mit dem 32sten Theile reiner Salpeterfäure von 1,250 Eigenschwere in einer Glasretorte vollkommen oxydirt und entfärbt hat, setze das durch das Mischen mit der Schwefelsäure erwärmte Gemisch noch warm im Sandbade in Digestion und erhalte es darin 3 Tage unter öfterm Umrühren; und wenn die behandelte Masse nicht zu grofs ist, steigere man die Hitze mit der gehörigen Vorsicht öfters bis ans Sieden. Nach vollendeter Digestion gebe man das breyförmig Flüssige auf einen reinen Spitzbeutel, lasse die flüssige Weinsteinsäure ablaufen und befördere zuletzt die Absonderung derselben durchs Auspressen zwischen einer hölzernen oder zinnernen Presse, welches bey Anwendung der letztern möglichst beschleunigt werden mufs. Die erhaltene concentrirte Auflösung der Weinsteinsäure setze man einstweilen bey Seite, vermische zur Absonderung der noch anhängenden weinsteinsauren Flüssigkeit den ausgepressten Rückstand von schwefelsaurem Kalk wieder in dem vorigen Gefäfse mit so viel Wasser, dafs ein dünner wie der vorige beschaffener Brey entsteht, und sondere auf die vorhin angeführte Weise abermahls die saure Flüssigkeit vom schwefelsauren Kalk. Ist sie bedeutend sauer, so kann der Rückstand auf gleiche Weise noch einmahl ausgewaschen und behandelt werden. Die schwächer sauren Abwaschflüssigkeiten können nun an Orten, wo man öfters Weinsteinsäure bereitet, zur Ersparung der Zeit und des Feuers bis zu dieser Zeit aufgehoben und alsdann sowohl anstatt des Wassers zur Anmengung des weinsteinsauren Kalks bey der Zerlegung mit Schwefelsäure, als auch zum nachherigen Auslaugen der Weinsteinsäure vom entstandenen schwefelsauren Kalk benutzt werden; gegentheils können sie durchs Abziehen in einer gläsernen Retorte zu der Stärke der ersten weinsteinsäurehaltigen Flüssigkeit concentrirt, und nach dem Zumischen dieser aufs neue in der Retorte bis zur Beschaffenheit eines dünnen Syrups abgezogen werden. In diesem Zustande giefse man

die flüſſige Säure noch warm zur Abſonderung eines Theils ſich noch abgeſchieden habenden ſchwefelſauren Kalks auf ein mit Waſſer ausgekochtes dichtes weiſses linnenes Tuch, hebe den Rückſtand zur Benutzung noch anhängender Säure auf, rauche jetzt die durchgegoſſene Säure in einer porcellanenen oder, in deren Ermangelung, gläſernen oder wohlglaſurirten irdenen ins Sandbad geſtellten Abraucheſchale bey behutſam regiertem Feuer bis zu dem Punkte ab, wobey etwas davon durchs Erkalten gröſstentheils erſtarrt, und entferne nun die abgerauchte Säure zum völligen Erhärten vom Feuer. Wenn dieſes durch eine dazu gehörige Zeit Stehen an einem kalten Orte erfolgt iſt, ſo löſe man die Säure in der möglich wenigſten Menge kalten Waſſers wieder auf, gieſse die Auflöſung zur Abſonderung eines noch abgeſonderten Antheils ſchwefelſauren Kalks durch das vorige zu gleicher Abſicht angewendete linnene Tuch, hebe auch dieſes abgeſonderte ſchwefelſaure Kalk zur weiteren Behandlung auf, verdunſte die durchgegoſſene Säure aufs neue bey mäſsigem Feuer in der vorigen gereinigten Abraucheſchale bis zur Syrupsdicke, und gieſse ſie nochmahls zur Abſcheidung einer ſich wiederum abgeſondert habenden Portion ſchwefelſauren Kalks noch warm durch das vorige Tuch. Die ſo gereinigte Auflöſung der Weinſteinſäure ſtelle man nun in ſchicklichen Verdunſtungsgefäſsen an einen mäſsig warmen Ort, im Sommer an einen ſolchen, der von der Sonne beſchienen wird, und im Winter in die Nähe des Stubenofens, gegen Schmutz und Staub wohl geſichert zum ferneren ruhigen und allmähligen Verdunſten und Kryſtalliſiren bey Seite. Hat ſich der gröſste Theil der Weinſteinſäure heraus kryſtalliſirt, ſo ſtelle man das Gefäſs mit der Säure ruhig an einen kalten Ort, ſo lange bis nichts mehr daraus kryſtalliſirt, gieſse darauf die über den Kryſtallen ſtehende flüſſige Säure davon ab, und laſſe ſie möglichſt davon abtröpfeln, welches durch einige Tage Hinſtellen des Kryſtalliſirgefäſses in geneig-

ter Lage an einen schattigen und kühlen Ort befördert wird. Die völlige Absonderung der den Kryftallen anhängenden flüssigen Säure beschleunige man durch vorsichtiges und langsames Trocknen auf sauberm und ungeleimtem Druckpapier. Die abgegossene flüssige Säure wird zu gleicher Behandlung aufs neue an einen mäfsig warmen Ort, zur neuen Absonderung noch aufgelöfter Säure gestellt, alsdann die sich ausgeschieden habende Säure von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, und auf gleiche Weise mit der rückständigen sauren Flüssigkeit so oft verfahren, als sich noch reine Kryftalle der Weinsteinsäure ausscheiden. Nachdem alle Säure abgeschieden und getrocknet worden ist, so lauge man sämmtliche Papiere, auf welchen man die Säure getrocknet hat, und in welche flüssige Säure eingedrungen ist, mit etwas Wasser aus, bis sie nicht bedeutend mehr sauer schmecken, sondere die Flüssigkeit durchs Auspressen zwischen dem zum Durchgiefsen gebrauchten Tuche, lauge hierauf mit der kalten Flüssigkeit die während der Arbeit abgeschiedenen verschiedenen Antheile schwefelsaures Kalk wieder aus, und sondere die Säure von den dadurch erhaltenen Abwaschflüssigkeiten durchs Verdunsten und Kryftallisiren wie vorhin aus. Bey einem solchen Verfahren wird man aus der angeführten Menge Materialien 35 bis 36 Unzen trockne weifse Weinsteinsäure erhalten. Sollten durch irgend einen Umstand die zum Kryftallisiren verdichteten weinsteinsäurehaltigen Flüssigkeiten stark gelblich oder bräunlich gefärbt erscheinen, welches der Fall bey einem sauberen und reinlichen Behandeln auf die angeführte Art nicht seyn kann, so setze man zu der bis zum Siedepunkt des Wafsers erhitzten, Syrupsconsistenz habenden und von schwefelsaurem Kalk gereinigten, Säure tropfenweise reine mäfsig concentrirte Salpetersäure von 1,250 Eigenschwere so lange unter beständigem Umrühren mit einem gläsernen Spatel oder Röhre langsam hinzu, bis die Entfärbung auf die gewünschte Art geschehen ist, auf

welche Weise auch die letzten säurehaltigen Flüssigkeiten, die bey dem reinlichsten Verfahren doch immer etwas bräunlich werden, zur Entfärbung behandelt werden können. Die auf diese Weise gereinigten Flüssigkeiten werden alsdann durch ferneres Verdunsten auf die angezeigte Art kryſtallisirt dargestellt. Die das neutrale weinsteinsaure Kali enthaltenden Flüssigkeiten können nach gehöriger Reinigung durchs Filter u. s. f. zur Trockne verdunstet werden, wodurch man einen Rückstand von 3 Pfd. 6 Unzen weinsteinsaures Kali (*Kali tartaricum* s. *Tartarus tartarisatus*) erhalten wird. Da dieser jedoch immer etwas grau aussieht, so kann er auf die noch anzuzeigende Art zum natronhaltigen weinsteinsauren Kali oder Seignetsalz (*Tartarus natronatus, Sal polychrest. Seignett.*), oder aber, wenn man eine hinreichende Menge gereinigtes salzsaures Kalk, welches bey einigen pharmaceutisch-chemischen Arbeiten nebenbey gewonnen wird, vorräthig hat, zur völligen Ausscheidung der Weinsteinsäure benutzt werden. In dieser Absicht setze man, wenn die Abscheidung der freyen Weinsteinsäure des Weinsteins durch Kreide geschehen, der dadurch entstandenen noch heissen Flüssigkeit, noch vor Absonderung des weinsteinsauren Kalks, so lange eine Auflösung von salzsaurem Kalk zu, bis etwas der in ein Gläschen gegebenen hellen Salzlauge nicht mehr davon getrübt wird. Hierauf sondere man auf die schon angezeigte Art durch mehrmahliges Auswaschen das entstandene weinsteinsaure Kalk von allen anhängenden fremden Salzen ab und trockne es gehörig aus. Von der angewendeten Menge sauren weinsteinsauren Kali's wird man auf diese Art 9 Pfund weinsteinsaures Kalk erhalten, und aus diesem gegen 4½ Pfund Weinsteinsäure abscheiden können. Die erhaltenen salzigen Flüssigkeiten werden als zu pharmaceutischen Zwecken unbrauchbar weggeworfen.

Wenn man die Weinsteinsäure in grosen Parthieen bereitet, so hat die Verdunstung selbst der concentrir-

ten weinsteinsäurehaltigen Flüssigkeiten, wegen ihrer Menge und der deswegen dazu nöthigen geräumigen Abrauchegefäse, die man nicht leicht in gehöriger Grösse von Porcellan oder Glas u. dgl. erhalten kann, und wegen der Schwierigkeit und Gefährlichkeit, welche die Behandlung jener in diesen mit sich führt, ihre eigenen Unbequemlichkeiten, in welchem Falle man sich durch folgendes Verfahren die Arbeit nicht nur erleichtern, sondern auch verkürzen und vortheilhafter machen kann. Man bediene sich eines ganz blanken oxydfreyen kupfernen Kessels zu dem Verdunsten der sauren Flüssigkeit, veranstalte aber dieses möglichst lebhaft und schnell, es sey mit Kohlen- oder Holzfeuer, wobey man die schwächeren saueren Abwaschflüssigkeiten zuerst, übrigens mit der nöthigen Behutsamkeit behandelt, damit nicht ein Theil Säure an den Wänden des Kessels brenzlich werde und dadurch die übrige Säure braun färbe. Die bis zur schwachen Saftsdicke verdunstete Säure gebe man in ein geräumiges Glas, welches wohl verstöpselt und gehörig gehandhabt werden kann, setze hierauf von einem auf die gehörigen Orts angezeigte Weise bereiteten Schwefelkalke, der vorher mit etwas Wasser zu einer milchartigen Flüssigkeit gehörig abgerieben worden ist, in kleinen Portionen so lange hinzu, bis durch ferneren Zusatz davon zu etwas der davon abfiltrirten sauren Flüssigkeit kein dunkler Niederschlag oder Veränderung der Farbe ins Dunkle mehr erfolgt. Um die gröstmöglichste Berührung des sich beym Zusetzen des Schwefelkalks zu der flüssigen Weinsteinsäure entwickelnden Schwefelwasserstoffgases mit der Flüssigkeit und dadurch die Abscheidung des aufgelösten Kupfers zu schwefelwasserstoffhaltigem Kupfer mit der möglichst geringsten Menge Schwefelkalks zu bewirken, so ist nach jedem Eintragen vom Schwefelkalke ein vorsichtiges, einige Minuten dauerndes Schütteln des ganzen Gemisches zu veranstalten, ehe man aufs neue Schwefelkalk hinzufügt. Durch 1, höchstens

2 Unzen Schwefelkalk, bey der angeführten in Arbeit genommenen Menge Materialien, wird man die Abſonderung des Kupfers vollkommen erreichen. Durch ſchickliches Koliren und Filtriren muſs hierauf die Flüſſigkeit von dem ſchwefelwaſſerſtoffhaltigen Kupfer und etwas wieder gebildetem weinſteinſauren Kalk getrennt und zur Darſtellung der Säure, wie ſchon angezeigt worden, in porcellanenen oder gläſernen Gefäſsen und dergl. behandelt werden, wodurch man ohne Zuſatz von Kohlen oder von Salpeterſäure ebenfalls die reinſte weiſseſte Weinſteinſäure bey einem behutſamen Behandeln erhalten wird.

Sollte etwa bey dieſer Art, die Weinſteinſäure darzuſtellen, etwas zu viel unzerſetztes weinſteinſaures Kalk bey derſelben befindlich ſeyn, welches ſich durch viele kleine Häufchen von federartig glänzenden, kleinſpieſsigen Kryſtallen zeigen würde, und ſollten ſich dieſe nicht bequem mechaniſcher Weiſe hinwegnehmen laſſen; ſo iſt es nöthig, nach Maaſsgabe der Menge dieſer, der aufgelöſten Säure noch 1, 2 bis mehrere Unzen Schwefelſäure oder ſo lange davon hinzuzufügen, bis etwas der mit Kali neutraliſirten Säure durch ſauerkleeſaures Kali keinen Niederſchlag oder Trübung bewirken läſst. Noch zu bemerken iſt es, daſs, falls man eine Schwefelſäure beſäſse, die bedeutend in dem ſpecifiſchen Gewichte von der oben angeführten abwiche, man ſolche entweder durch Beymiſchung von Waſſer oder Erhitzung im Kolben auf den angeführten Dichtigkeitspunkt bringen, oder durch Berechnung nach Süerſen's Angabe mit Zugrundelegung der Richter'ſchen Tabellen, die von einer ſolchen Schwefelſäure zur Zerlegung eines beſtimmten Quantums weinſteinſauren Kalks nöthige Menge beſtimmen müſste.

§. 225.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung der Weinſteinſäure.

Wenn das ſaure weinſteinſaure Kali (gereinigter Weinſtein) durch Vermittelung des heiſsen Waſſers mit dem kohlenſtofffauren Kalk (Kreide) in Berührung geſetzt wird, ſo tritt deſſen freye Säure an das Kalk des kohlenſtofffauren Kalks, und bildet damit ſchwer auflösliches weinſteinſaures Kalk (Weinſteinfelenit), das in der Flüſſigkeit zu Boden fällt, und die Kohlenſtofffäure des kohlenſtofffauren Kalks wird frey, entweicht gasförmig, und bewirkt dadurch das Aufbrauſen, welches bey dieſer Arbeit Statt findet. Zu gleicher Zeit geht das dadurch ſeiner freyen Säure beraubte ſaure weinſteinſaure Kali in den Zuſtand des neutralen weinſteinſauren Kali's (*Kali tartaricum*) über, und bleibt wegen ſeiner Leichtauflöslichkeit in der Flüſſigkeit, aus welcher es durchs Verdunſten dargeſtellt werden kann. Wird ſolches aber ebenfalls zur Abſcheidung der Säure daraus benutzt, und dieſe durch Zuſatz von ſalzſaurem Kalk bewirkt, ſo iſt der Vorgang dabey folgender: Die Weinſteinſäure des neutralen weinſteinſauren Kali's tritt an das Kalk des ſalzſauren Kalks und gleichzeitig vereinigt ſich die Säure des ſalzſauren Kalks mit dem Kali des weinſteinſauren Kali's zum ſalzſauren Kali; jenes fällt in der Flüſſigkeit zu Boden und dieſes bleibt darin aufgelöſt, und kann daher leicht von jenem durchs Abgieſsen und Auswaſchen getrennt werden. Die ſorgfältige Abſonderung aber ſowohl dieſes bey dieſem, als des neutralen weinſteinſauren Kali's bey dem vorigen Verfahren vom weinſteinſauren Kalke durchs Auswaſchen wird darum erfordert, damit nicht in einem oder dem andern Falle ſich bey der Ausſcheidung der Weinſteinſäure durch die Schwefelſäure aus dem weinſteinſauren Kalk vermittelſt der Einwirkung der Weinſteinſäure auf einen Antheil der bemerkten Salze ein ſaures wein-

ſteinſaures Kali bilde und dieſes die Weinſteinſäure verunreinige.

Bey der Abſcheidung und Darſtellung der Weinſteinſäure aus dem weinſteinſauren Kalk durch Schwefelſäure findet folgender Vorgang Statt: Die Schwefelſäure tritt an das Kalk des weinſteinſauren Kalks und bildet damit ſchwefelſaures Kalk, das wegen ſeiner Schwerauflöslichkeit gröſstentheils in der Flüſſigkeit zu Boden fällt; die ausgeſchiedene Weinſteinſäure aber tritt an das Waſſer, womit die Schwefelſäure verdünnt worden war, und indem ſie ihrer Seits in dieſem aufgelöſten Zuſtande auf das ſchwefelſaure Kalk wirkt, ſo nimmt ſie etwas und um ſo mehr davon auf, je mehr ſie mit Waſſer, von welchem das ſchwefelſaure Kalk an und für ſich ſchon in geringer Menge aufgenommen wird, verdünnt worden war. Dieſes wird daher erſt beym allmähligen Verdunſten und Kryſtalliſiren der Säure, wobey ihre Auflöslichkeit auf daſſelbe ſich zu äuſsern allmählig aufhört, und durch die angeführten Handgriffe geſchieden.

Das ruhige allmählige Verdampfen der weinſteinſäurehaltigen Flüſſigkeiten in dem Zuſtande, in welchem ſie ſchon Syrupsconſiſtenz haben, muſs deshalb angewendet werden, damit die in kleinen Grundmaſſen allmählig ausgeſchieden werdende Weinſteinſäure, zu Folge ihrer beſondern phyſiſchen Kraft, ſich zu gröſseren Maſſen von beſtimmter Geſtalt vereinigen könne; wodurch auch die Abſonderung von der noch nicht kryſtalliſirten Weinſteinſäure und noch einem Antheile ſchwefelſauren Kalks um ſo leichter wird, welches letztere ſonſt bey einem ſtürmiſchen Verdunſten mit der ausgeſonderten Weinſteinſäure vermengt niederfällt.

Die Anwendung einer reinen ungefärbten, von flüchtiger kryſtalliſirbarer Schwefelſäure befreyeten Schwefelſäure iſt deshalb nothwendig, damit theils die Weinſteinſäure vollſtändiger vom weinſteinſauren Kalke geſchieden werde, welches die unvollkommene Schwefelſäure nicht kräftig zu bewirken vermag; theils damit

durch

durch die, der Schwefelsäure beygemischten und sie färbenden Stoffe die ausgeschiedene Weinsteinsäure nicht verunreinigt und dunkel gefärbt erscheine. Dass die Auflösung der Weinsteinsäure beym Verdunsten, besonders der letzten Portion, bisweilen sehr dunkel gefärbt wird, ist die Folge der Entmischung eines Theils derselben bey einem unbehutsam regierten Feuer, an den Seiten des Abrauchegefäses nach dem Antrocknen derselben, wobey durch den Einfluss der erhöheten Temperatur ein verändertes Mischungsverhältnifs in den Bestandtheilen jenes Antheils Weinsteinsäure hervorgebracht wird, so dass dabey deren Kohlenstoff hervortritt, wodurch sie dunkel gefärbt wird, und diese Beschaffenheit auch der übrigen Säure mehr oder weniger mittheilt. Die zur Entfärbung angewendete Salpetersäure tritt bey der Temperatur des Siedens an jenen braunfärbenden Antheil Weinsteinsäure Sauerstoff ab, und bewirkt dadurch die Entmischung derselben, und als Folge davon die Zerstörung ihrer Farbe, indem sich der Sauerstoff theils mit dem Kohlenstoff zur Kohlenstoffsäure, und mit dem Wasserstoff zum Wasser vereinigt, jedoch geht dabey auch nach Maafsgabe der angewendeten Salpetersäure ein Antheil der Säure in Essigsäure oder Sauerkleesäure über, und die desoxydirte Salpetersäure entweicht als Salpetergas, das in Berührung mit der atmosphärischen Luft durch Anziehung von Sauerstoff aus derselben zur salpetrigen Säure, die Gestalt gelblicher oder röthlicher Nebel dabey annehmend, übergeht.

Die Weinsteinsäure nimmt bey ihrem Verdunsten in einem kupfernen Kessel, wenn solcher bey seiner Anwendung ganz oxydfrey war, eine sehr geringe Menge Kupfer auf, welche durch den Zusatz von Schwefelkalk leicht wieder ausgeschieden wird. Der Vorgang dabey ist folgender: Wenn der in Wasser abgeriebene Schwefelkalk mit der flüssigen Weinsteinsäure in Berührung kommt, so tritt ein Antheil der Säure an das Kalk zum

weinſteinſauren Kalke, das gröſstentheils zu Boden fällt, und der theils beym aufgelöſten, theils feuchten Schwefelkalk befindliche Schwefelwaſſerſtoff (Hydrothionſäure) wird frey, kommt durchs Schütteln mit dem aufgelöſten Kupfer in groſse Berührung, und vereinigt ſich damit zum unauflöslichen ſchwefelwaſſerſtoffhaltigen Kupfer. Dieſer Erfolg iſt ſo vollſtändig, daſs die Weinſteinſäure dadurch völlig rein von Kupfer wird. Man könnte auch die Abſcheidung des aufgelöſten Kupfers durch Schwefelwaſſerſtoffgas oder durch ſchwefelwaſſerſtoffhaltiges Waſſer bewirken; allein dieſe Abſcheidungsarten ſind theils zu umſtändlich, theils die Arbeit verzögernd und das Produkt koſtbar machend. Das letztere gilt vorzüglich von der Anwendung des ſchwefelwaſſerſtoffhaltigen Waſſers, denn von dieſem würde ſo viel zur Abſcheidung des Kupfers gebraucht werden müſſen, daſs die Verdunſtung des der Weinſteinſäure dadurch beygemiſcht werdenden Waſſers wieder eine neue Arbeit erfordern würde, welche zu vermeiden, oder wenigſtens zu beſchleunigen man die Verdunſtung der Säure vorher in einem kupfernen Keſſel vorgenommen hatte.

§. 226.

Beſchreibung der Eigenſchaften der reinen Weinſteinſäure.

Die Weinſteinſäure kryſtalliſirt in mannigfaltigen Geſtalten, vorzüglich aber bildet ſie eine ſtumpfe oder eine zugeſpitzte ſechsſeitige Säule, mit 2 gegenüberſtehenden ſehr breiten und 4 paarweiſe einander gegenüberſtehenden ſehr ſchmalen Seitenflächen, und die Zuſpitzung beſteht aus 2 auf die breiten Seitenflächen aufgeſetzten Flächen. Auch erſcheint ſie in dünnen tafelartigen Kryſtallen, wobey mehrere, an der ſchmalen Fläche zuſammengehäuft, gleichſam eine geſtreifte Tafel bilden. In kryſtalliſirtem Zuſtande iſt ſie luftbeſtändig, unvollkommen durchſichtig, ungefärbt und völlig geruchlos. Sie hat einen ſcharfen angenehm ſauren

dem der Zitronenſäure ähnlichen Geſchmack. Sie iſt in ſo viel kochendem Waſſer und in 2 Mahl ſo viel kaltem als ſie beträgt, und auch leicht in Alkohol auflöslich. Jedoch erleidet die Säure dabey, nach Morian und Trommsdorff (1814—1815) durch chemiſche Vereinigung mit einem Theil Alkohol die merkwürdige Veränderung, daſs ſie beym Verdunſten der alkoholiſchen Auflöſung nicht eher wieder kryſtalliſirt, bis die nach dem Verdunſten rückſtändige Maſſe wiederholt in kochendem Waſſer gelöſt, abgedunſtet, oder der freyen Luft längere Zeit ausgeſetzt wird. Dieſe alkoholiſche Weinſteinſäure beſitzt übrigens noch die merkwürdige Eigenſchaft, daſs, wenn ſie im aufgelöſten Zuſtande mit Kalk verſetzt wird, nur ein Theil der Säure mit dem Kalk, als weinſteinſaurer Kalk zu Boden fällt, ein anderer Theil Kalk hingegen damit zu einer leicht löslichen Verbindung vereinigt aufgelöſt bleibt. Im in Waſſer aufgelöſten Zuſtande wird ſie mit der Zeit zerlegt, und die Auflöſung weiſsſchleimig, hierauf gelb und zuletzt ſchwarz. Durch Salpeterſäure wird ſie in Aepfelſäure, Sauerkleeſäure, und endlich in Eſſigſäure verwandelt. Mit Schwefelſäure erhitzt, wird ſie ſchwarz; daher das Braun- oder Schwarzwerden der Weinſteinſäure beym ſcharfen Trocknen auf die Verunreinigung durch anhängende Schwefelſäure deutet. Wird ſie mit Schwefelſäure und ſchwarzem Manganoxyde erhitzt, ſo wird ſie in Eſſigſäure verwandelt. In verſchloſſenen Gefäſsen einer trocknen Deſtillation ausgeſetzt, wird ſie zerſetzt, und liefert auſser Kohlenwaſſerſtoffgas und kohlenſtofffaurem Gas ein brenzliches Oel und eine eigenthümliche brenzliche Säure (brenzliche Weinſteinſäure), und hinterläſst als Rückſtand eine aufgequollene ſchwammichte Kohle. Mäſsig erhitzt, ſchmilzt ſie vor der eigentlichen Zerlegung, verliert einen Theil Kryſtallwaſſer und nimmt nun beym Erkalten eine ſchmierige Beſchaffenheit an. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden vereinigt ſie ſich zu einer Reihe

eigenthümlicher Salze (weinſteinſaure Salze), und zeichnet ſich dabey auch vorzüglich dadurch aus, daſs ſie ſich mit verſchiedenen Baſen zu Salzen mit Ueberſchuſs an Säure (ſaure Salze), und zu Tripelverbindungen vereinigen läſst. Sie ſoll in 100 Theilen 10,5 Waſſerſtoff, 19,0 Kohlenſtoff, und 70,5 Sauerſtoff enthalten.

§. 227.

Prüfung der Weinſteinſäure auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Als bey der Weinſteinſäure vorkommende Verunreinigungen oder Verfälſchungen, dürften wohl folgende angeſehen werden: 1) die Verunreinigung durch anhängende überſchüſſige Schwefelſäure, wenn dem weinſteinſauren Kalke zu viel davon zur Abſonderung der Weinſteinſäure zugefügt worden iſt; 2) die durch anhängende Salpeterſäure, wenn ſolche zur Entfärbung der Weinſteinſäure angewendet, und der Ueberſchuſs derſelben nicht gehörig iſt abgeſchieden worden; 3) durch anhängende Aepfelſäure, entſtanden durch eine zur Entfärbung angewendete zu groſse Menge Salpeterſäure; 4) durch ſchwefelſaures oder weinſteinſaures Kalk, wenn die Säure davon nicht ſorgfältig genug abgeſchieden war; 5) durch Kupfer, wenn die Abdampfung in kupfernen Gefäſsen geſchah, und die Abſonderung des Kupfers nicht ſorgfältig genug bewirkt wurde; 6) durch Zinn, auf gleiche Weiſe entſtanden; 7) ſoll auch bisweilen noch anſtatt der Weinſteinſäure ein mit Schwefelſäure befeuchteter gereinigter Weinſtein und Sauerkleeſalz untergeſchoben werden.

Die erſte Verunreinigung, die durch Schwefelſäure, wird theils die feuchte Beſchaffenheit, theils das leichte Schwarzwerden der Kryſtalle bey etwas ſtarkem Erhitzen, noch mehr aber folgendes Verfahren entdecken laſſen: Man löſe etwas der zu prüfenden Säure in Weinalkohol auf, um etwas noch zugegen ſeyendes ſchwefel-

saures Kalk auszuscheiden, verdünne die Auflösung mit 4 Theilen Wasser, und setze einige Tropfen einer Auflösung von salzsaurem oder salpetersaurem Baryt hinzu; erfolgt dadurch ein weisser Niederschlag, welcher in diesem Falle schwefelsaures Baryt ist, so ist die Gegenwart der Schwefelsäure bewiesen.

Die zweyte Verunreinigung, die durch anhängende Salpetersäure, giebt der Geruch, besonders bey einem etwas starken Erwärmen, zu erkennen.

Auf die dritte Verunreinigung, die durch Aepfelsäure, schliesst man von der schmierigen feuchten Beschaffenheit der Krystalle bey der Abwesenheit von anhängender Schwefelsäure, wovon man sich durch eine wie in (1) angezeigte Prüfung durch den dabey Statt findenden Mangel eines Niederschlages überzeugen kann.

Die vierte Verunreinigung, die durch weinsteinsaures oder schwefelsaures Kalk, wird sich folgender Maasen entdecken lassen: Man löse einen Theil der zu prüfenden Säure in Weinalkohol auf; scheidet sich dabey ein weisser unschmackhafter pulveriger Rückstand aus, der, nachdem er wohl mit Wasser ausgewaschen, in einem Gläschen oder Schmelztiegelchen geglüht sich verkohlt, und endlich bey längerm Glühen einen weisen Rückstand von Kalk zurücklässt, so war jener Niederschlag weinsteinsaures Kalk; da hingegen solcher, wenn er beym Glühen unverändert bleibt, schwefelsaures Kalk ist. Auf die Gegenwart eines der angeführten Kalksalze überhaupt, lässt sich übrigens durch einen weisen Niederschlag schliesen, welcher entsteht, wenn man zu etwas in Wasser aufgelöster, mit Ammonium neutralisirter Weinsteinsäure etwas einer Auflösung von neutralem sauerkleesauren Kali setzt.

Die fünfte Verunreinigung, die durch Kupfer, wird, wenn sie bedeutend ist, die ins Grünliche schielende Farbe der Weinsteinsäure, ferner die blaue Flüssigkeit, welche entsteht, wenn man etwas davon mit flüssigem Aetzammonium übersetzt, und der sich beym Hin-

eintauchen eines blanken Eisenstabes in eine Auflösung der Säure in Wasser zeigende Kupferüberzug zu erkennen geben. In dem Falle aber, dass man eine sehr geringe Menge Kupfer dabey vermuthen könnte, so müsste man wie folgt verfahren: Zu etwas einer Auflösung von Weinsteinsäure setze man etwas eines gut bereiteten schwefelwasserstoffhaltigen Wassers; erfolgt dadurch und durch ruhiges Stehen ein schwarzer Niederschlag, so erhitze man diesen eine Zeit lang mit 10 Mahl so viel als er beträgt, einer Mischung aus gleichen Theilen Salpetersäure und Salzsäure; wird die Säure dadurch grün gefärbt, so behandle man sie nun mit Eisen und Aetzammonium auf die eben angezeigte Weise, wodurch die geringste Spur von Kupfer bey der Weinsteinsäure zu entdecken seyn wird.

Die sechste Verunreinigung, die durch Zinn, wird sich durch einen, beym Zusatz von einer Auflösung des Goldes in Goldscheidewasser entstehenden purpurrothen Niederschlag entdecken lassen.

Was endlich die siebente Verunreinigung oder vielmehr Verfälschung, die durch mit Schwefelsäure gesäuerten Weinstein, oder durch Sauerkleesalz, betrifft, so lässt sich solche überhaupt schon aus der Vergleichung der äussern Merkmahle dieser Verfälschungsmittel mit den beschriebenen der reinen Weinsteinsäure schliessen, noch genauer aber aus der ätzenden Schärfe und der grossen Schwerauflöslichkeit des gesäuerten Weinsteins, und der etwas minderen Schwerauflöslichkeit und den geringeren sauren Geschmack des Sauerkleesalzes in Vergleichung mit der reinen Weinsteinsäure erkennen. Auch durch die beym Verbrennen oder Glühen eines solchen Verfälschungsmittels rückständige alkalische Kohle oder salzige Masse, wird die Gegenwart des einen oder des andern Salzes dargethan.

d) Von der Bernsteinsäure.

(Bernsteinsalz. *Acidum succinicum s. succini. Sal succini volatilis.*)

§. 228.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Der erste Chemiker, welcher der Bernsteinsäure, die ehedem den Namen Bernsteinsalz führte, schriftlich gedenkt, war Georg Agrikola 1546, jedoch kannte er ihre wahre Natur nicht.

M. s. hierüber dessen Schrift *de natura fossilium*, L. IV. c. 9. p. 599. *edit. Basil.* 1657.

Erst weit später, gegen das Ende des 17ten Jahrhunderts, erkannte Boyle in ihr die Natur einer Säure.

M. s. hierüber *Boyle abridged by Schaw.* III. 369.

In dieser Erkenntniss der Natur der Bernsteinsäure, scheint Boyle'n Barkhusen 1698, Boulduc 1699, und Boerhave 1732 gefolgt zu seyn.

M. s. hierüber d. *Pyrosophia.* Lugdun. Batavor. 1698. p. 264; ferner d. *Mémoires de Paris* 1699. S. 69, und *Elementa chemiae*, Tom. II. *Procid.* 87. N. 7. Londini 1752.

1753 machte Pott das Verfahren bekannt, durch wiederholtes Auflösen und Kryställisiren die Bernsteinsäure von Oel gereinigt darzustellen; welches jedoch zur Darstellung einer vollkommen reinen und weissen Bernsteinsäure nicht hinreicht.

M. s. hierüber dessen *Mémoires de l'academie de Berlin*, 1753. p. 57 u. f.

1758 zeigte bereits Dossie das Unnütze in dem Zusatz von Sand, bey der Destillation des Bernsteins, und dass ein behutsam regiertes Feuer dabey hinreichend sey, um das Uebersteigen des Bernsteins zu verhüten,

welches man früher durch den Zusatz von Sand beabsichtigte.

M. s. hierüber dessen *Elaboratory laid open.* London, 1758. 8.

1760 setzte Stockar de Neuforn die Eigenthümlichkeit der Natur der Bernsteinsäure gegen die Zweifel mehrerer Chemiker in völlige Sicherheit, und trug durch seine deshalb angestellten Versuche sehr vieles zu deren näheren Kenntniss bey.

M. s. dessen *Dissertatio et tractat. chemic. medic. de succino.* Lugdun. Batavor. 1760. 4. und 1761.

1775 bestätigte auch Leonhardi diese Angabe Stockar's, und brachte durch seine Versuche, welche er über die Verbindung derselben mit mehreren Salzbasen anstellte, noch mehr Licht über diesen Gegenstand.

M. s. dessen *Programm. de salibus succineis et observationes quasdam chemicas.* Lipsi. 1775.

Wiegleb verbesserte die Ausscheidungsarbeit der Bernsteinsäure aus dem Bernstein dadurch, dass er zur leichten Abscheidung der entwickelten Säure von anhängenden Oeltheilchen halb so viel Wasser, als man Bernstein zur Destillation eingesetzt habe, in die Vorlage vorzuschlagen vorschrieb.

M. s. hierüber dessen Handbuch der Chemie, 2te Ausgabe, II. Bd. 1781. S. 55.

Lowitz theilte 1793 ein Verfahren mit, die Bernsteinsäure durch Anwendung von Kohlenpulver vollkommen zu reinigen, welches von vielen Chemikern als völlig praktisch, und als das bessere unter den existirenden Reinigungsmitteln befunden worden ist.

M. s. h. Crell's chemische Annalen, 1793. 1. B. S. 52 u. f.

Die vor und nach Lowitz Entdeckung, die Bernsteinsäure zu reinigen, zur Erreichung dieses Zwecks gemachten Vorschriften sind ausser den von Pott getha-

nen kürzlich folgende: 1) die von Cartheuſer durch Auflöſen der Säure in Weingeiſt, Miſchung der Auflöſung mit 6 Mahl ſo vielem Waſſer, Filtriren der trüben Flüſſigkeit und Kryſtalliſiren der Säure nach wieder abgeſchiedenem Weingeiſt; 2) die von Stockar durchs Sublimiren nach dem Vermiſchen mit Kochſalz; 3) die von Scheffer, durch gleiches Behandeln nach dem Vermiſchen mit reinem Sande; 4) die von Bergmann, durch daſſelbe Verfahren nach dem Vermiſchen mit kalkfreyem Thon; 5) die von Fiſcher, ebenfalls durchs Sublimiren nach dem Vermiſchen mit reiner Alaunerde; 6) die nach dem altpreuſsiſchen Dispenſatorium und nach Trommsdorff's Angabe, durch eine neue gelinde Sublimation für ſich; 7) die von Struve, durchs Neutraliſiren derſelben mit Auſterſchalen, und Abſcheiden der Säure aus dem durch Kryſtalliſation gereinigten bernſteinſauren Kalk, durch Schwefelſäure; 8) die von Richter durchs Neutraliſiren der Säure mit Kali, Ausſcheiden der Säuren aus dieſer Verbindung durch eſſigſaures Bley und Trennung der Säure aus dem dadurch entſtandenen vorher wohl ausgewaſchenen bernſteinſauren Bley durch Schwefelſäure u. ſ.; 9) die von Hermbſtädt und Guyton de Morveau, durchs Erhitzen der Bernſteinſäure mit etwas Salpeterſäure.

1806 zeigte Vogelſang durch Verſuche die Präexiſtenz der Bernſteinſäure im Bernſtein, und beſtätigte dadurch die frühern Angaben von Gehlen und Hecker über dieſen Gegenſtand.

M. ſ. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 14. B. 2. St. 1806. S. 180—187.

Bucholz überzeugte ſich 1811 durch neue Verſuche von der Richtigkeit und Brauchbarkeit des Lowitz'ſchen Verfahrens, die Bernſteinſäure vollkommen durch Kohle zu reinigen, und deren Erfolg ſprach ſo günſtig für dieſe Angabe, daſs ſelbſt vollkommen braune,

mit Bernſteinöle durchzogene Bernſteinſäure durch halbſtündiges Kochen mit 8 Theilen Waſſer und 2 Theilen reinem Kohlenpulver vollkommen weiſs dargeſtellt wurde; da hingegen eben derſelbe die Reinigung dieſer Säure durch Salpeterſäure nicht im geringſten vortheilhaft finden konnte.

M. ſ. Bucholz Almanach für Apotheker u. ſ. w. 1815. S. 45.

§. 229.

Beſte Darſtellungsart der reinen Bernſteinſäure aus dem Bernſtein.

Um die Bernſteinſäure (*Acidum ſuccinicum*) zu gewinnen, kennt man keinen andern Weg, als den, ſie durch trockne Deſtillation aus dem Bernſtein zu ziehen. Auf dieſe Art wird ſie von vielen Leuten in Preuſsen, beſonders in der Gegend von Königsberg, die ſich eigends damit beſchäftigen, gewonnen, und von dieſen zu ihrer Darſtellung der Abgang des Bernſteins (Bernſteingrus) und die ſchlechtern Sorten dieſes Naturprodukts benutzt. Da jedoch die Säure, welche dieſe Leute liefern, im Handel ſehr oft verfälſcht vorkommt, folglich der Apotheker nicht ſelten damit betrogen wird; ſo iſt es beſſer, wenn er ſich die Bernſteinſäure ſelbſt bereitet und zur vortheilhafteſten Erreichung dieſes Zwecks am beſten auf folgende Art verfährt: Mit einer beliebigen Menge reiner Bernſteinſtücke, oder auch von ſonſtigen Unreinigkeiten befreyeten klaren Bernſteinabgangs, fülle man eine gläſerne oder irdene, wohl mit Lehm, Hede und etwas Sand beſchlagene Retorte bis auf $\frac{2}{3}$ an, lege die gläſerne ins Sandbad, ſo daſs ſie bis an den Hals im Sande liege und nur einen Finger breit hoch Sand unter ſich habe, und die irdene in einen Reverberirofen, verbinde ſie mit einer geräumigen Vorlage, in welcher halb ſo viel Waſſer, als der zur Deſtillation übergebene Bernſtein betrug, befindlich iſt, durch einen guten Kütt aus Mehlkleiſter und Gyps, kütte,

um den bey der Deſtillation des Bernſteins ſich entwickelnden Gasarten einen Ausgang zu verſchaffen, zwiſchen die Fugen eine ſehr dünne Λ förmige Glasröhre, deren herausſteigenden Schenkel man in ein leeres Glas führen kann. Iſt das Lutum gehörig ausgetrocknet, ſo gebe man anfangs gelindes, ſpäterhin ſtufenweiſe zu vermehrendes Feuer, bis Flüſſiges übergeht, und erhalte es in gleichem Grade ſo lange, als das übergehende Oel noch nicht zu dunkel gefärbt erſcheint. Fängt dieſes an dicker überzugehen, ſo nehme man die Vorlage weg, ſäubere den Retortenhals von etwas darin hängender Bernſteinſäure, lege eine friſche Vorlage vor; und nimmt man keine Rückſicht auf den Rückſtand in der Retorte, ſo verſtärke man das Feuer bis zum Glühen des Bodens derſelben, und unterhalte es ſo lange, als noch eine ölige Flüſſigkeit übergeht. Bey dieſem Verfahren geht anfangs blos eine helle wäſſerige, etwas eſſig- und bernſteinſäurehaltige Flüſſigkeit über, die ſich mit dem vorgeſchlagenen Waſſer vereinigt; etwas ſpäter folgt auch die kryſtalliniſche Bernſteinſäure, die theils von dem vorgeſchlagenen Waſſer aufgenommen wird, theils an den Wänden der Vorlage und in dem Retortenhalſe ſich kryſtalliſirt, und noch ſpäter folgt erſt das Oel, anfangs ungefärbt, dann gelb und endlich dunkel gefärbt, aber immer noch in Begleitung mit wäſſeriger Flüſſigkeit und Bernſteinſäure. Setzt man nun die Deſtillation nur ſo weit fort, bis jener Zeitpunkt eintritt, in welchem das Oel dunkel gefärbt überzugehen anfängt, ſo bleibt ein harzähnlicher glänzender ſchwarzer Rückſtand, welchen man *Colophonium ſuccini* nennt, und den man, da er ſich leicht in Terpentinöl auflöſt, ſehr gut zum Bernſteinfirniſs anwenden kann. Geſchieht hingegen die Fortſetzung der Deſtillation bis zu dem Punkte, bey welchem beym Glühen des Bodens der Retorte nichts mehr deſtillirt, ſo bleibt eine ſchwarze glänzende, oder auch nur lockere glanzloſe unauflösliche Kohle zurück. Während der Deſtillation entweicht aber auch kohlen-

ſtofffaures Gas und Kohlenwaſſerſtoffgas durch den angekütteten Tubulus, und bisweilen auch etwas Berſteinöl, welches ſich in dem Gläschen, worein der eine Schenkel der eingekütteten Glasröhre geleitet worden, verdichtet. Das Oel in der zum zweyten Mahle vorgelegten Retorte iſt ſchwarz und dickflüſſig, geht im Fortgange der Arbeit immer dicker, am Ende ſo dick wie Theer, über, bisweilen auch in Begleitung von etwas Wäſsrigem und etwas Bernſteinſäure. Zur Abſonderung des Oels von der Bernſteinſäure wird nun folgender Maaſsen verfahren: Man ſondere das in der erſten Vorlage befindliche wäſſerige bernſteinſäurehaltige Deſtillat von dem obenauf ſchwimmenden Oele durch einen Scheidetrichter, ſchüttele das Oel mit halb ſo viel, als es beträgt, heiſsem Waſſer zur Abſonderung noch anhängender Bernſteinſäure, trenne das Abwaſchwaſſer ebenfalls von dem Oele und hebe letzteres unter dem Namen Bernſteinöl (*Oleum ſuccini*) auf. Die ſämmtliche wäſſerige Flüſſigkeit gebe man jetzt in die Vorlage zurück und ſuche durchs Umſchütteln und Erwärmen die noch an den Wänden der Vorlage hängende Bernſteinſäure aufzulöſen, ſetze zu gleichem Zwecke auch die aus dem Retortenhalſe erhaltene Säure hinzu, und ſollte ſich bey dem Deſtillate der zweyten Vorlage auch noch wäſſeriges Deſtillat und trockne Säure befinden, ſo ſcheide man die Säure vom Oele auf die angeführte Art, und gebe auch dieſe Auflöſung zu der vorigen; das Oel aber hebe man zur Hellmachung durch Rectification beſonders auf. Iſt auf dieſe Art alle Bernſteinſäure in eine Flüſſigkeit vereinigt, ſo gieſse man dieſe zur Abſonderung noch mechaniſch anhängender Oeltropfen auf ein durchnäſstes Filter von ſauberem Flieſspapier. Die abfiltrirte Flüſſigkeit bringe man hierauf durchs Verdunſten in einem ſilbernen, porcellanenen oder gläſernen Abrauchegeſchirr bis zum Kryſtalliſationspunkte, welchen man durchs Erkalten von einigen Tropfen der Auflöſung auf einem kalten Körper und Kryſtalliſiren der-

ſelben erfährt, laſſe ſie langſam zum Kryſtalliſiren erkalten, und verfahre mit der von der kryſtalliſirten Bernſteinſäure abgegoſſenen Flüſſigkeit auf dieſelbe Weiſe ſo lange, als ſich noch Säure dadurch abſcheiden läſst. Die kryſtalliſirte Säure gebe man, nachdem die ihr anhängende Flüſſigkeit gehörig abgelaufen, jedes Mahl auf ſauberes weiſses Flieſspapier zum Trocknen. Sollte die Säure auf dieſe Weiſe noch nicht von anhängendem Oele gehörig gereinigt worden ſeyn, und ſie daher zu dunkel erſcheinen, ſo preſſe man ſie wiederholt zwiſchen Flieſspapier, wodurch ein groſser Theil eingeſogen werden wird, löſe ſie hierauf in 8 Mahl ſo viel, als ſie beträgt, ſiedendem deſtillirten Waſſer auf, gieſse ſie abermahls durch ein durchnäſstes Filter, und ſtelle die Flüſſigkeit zum Kryſtalliſiren bey Seite. Die von den Kryſtallen abgegoſſene Flüſſigkeit befördere man auf die ſchon angeführte Art ſo oft zum Kryſtalliſiren als ſich noch Säure ausſcheiden läſst, und trockne die erhaltenen Kryſtalle, wie ſchon ebenfalls angeführt worden. Die auf dieſe Art gereinigte Bernſteinſäure iſt mehr oder weniger gelb, ſeltener ungefärbt, und enthält noch einen Antheil Bernſteinöl in chemiſcher Vereinigung; ihr Betrag iſt im Durchſchnitt bey dem angeführten Verfahren von 16 Unzen Bernſtein $\frac{1}{2}$ Unze bis 6 Drachmen. Da von einigen Aerzten die Bernſteinſäure nur in dieſem Zuſtande als wirkſam angeſehen wird, ſo muſs der Pharmaceut von einer bis zu dem angeführten Punkte gereinigten vorräthig halten. Sollte man aber an einem oder dem andern Orte gewohnt ſeyn, zum ärztlichen Gebrauche eine ganz ölfreye und ungefärbte Bernſteinſäure anzuwenden, ſo müſste man dazu die Bernſteinſäure noch durch folgendes Verfahren behandeln: Man löſe eine beliebige Menge Bernſteinſäure in 12 Theilen ſiedendem Waſſer in einer gläſernen Retorte, ſilbernen Pfanne, oder in einer irdenen wohlglaſurirten Abrauchſchale auf, ſetze hierauf ſo viel als man Säure in Arbeit genommen, heiſs gepülverte geglühete und von

Aſche und dem feinſten Pulver wohl befreyete büchene Kohlen hinzu, und laſſe das Flüſſige bis zur Hälfte ſiedend verdunſten, hierauf filtrire man etwas davon: iſt das durchgelaufene völlig waſſerklar, und liefert es zur Trockne verdunſtet einen völlig weiſsen Rückſtand, ſo kann man die Reinigung der Bernſteinſäure als vollendet anſehen; gegentheils aber iſt es nöthig, noch halb, oder noch ein Mahl ſo viel Kohlenpulver, als wie vorhin hinzuzufügen, und mit einem neuen Zuſatze von deſtillirtem Waſſer, wie geſagt, zu kochen. Die Entfärbung der gefärbteſten Bernſteinſäure wird man durch doppelt ſo viel, und der gewöhnlich gelb oder bräunlich gefärbten durch ſo viel, als ſie beträgt, Kohlenpulver völlig bewirken können. Hat man ſich auf die angezeigte Art von der völligen Entfärbung der Bernſteinſäure überzeugt, ſo verdünne man die Auflöſung der Säure mit halb ſo viel Waſſer als ſie beträgt, laſſe das Ganze zum Sieden kommen und gebe es noch heifs auf ein Filter von ſauberem Flieſspapier, bringe alsdann den kohligen Rückſtand wieder zurück in das vorige Gefäſs, koche ihn einige Minuten mit halb ſo viel Waſſer, als die Flüſſigkeit vorher betrug, aus, und gebe das Ganze auf das vorige Filter zurück. Die erhaltene Flüſſigkeit verdunſte man in dem vorigen gereinigten Gefäſse bis zum Kryſtallifirpunkte, welcher wie vorhin gefunden werden kann, und ſtelle das Abrauchegefäſs an einen Ort zum ruhigen Erkalten bey Seite. Mit der von den Kryſtallen abgeſonderten Flüſſigkeit verfahre man wie vorhin, trockne die erhaltenen Kryſtalle auf die ſchon angezeigte Art, und hebe ſie unter dem Namen gereinigte Bernſteinſäure (*Acidum ſuccinicum purum* ſ. *depuratum*) in einem ſaubern Glaſe wohl verwahrt auf.

§. 230.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Ausscheidung der Säure aus dem Bernstein.

Der Bernstein ist ein eigener harziger Körper, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, und wie das Benzoeharz in seiner Mischung eine eigenthümliche Säure, die Bernsteinsäure, hat. Wird dieser Körper einer erhöheten Temperatur ausgesetzt, so geht eine Entmischung desselben vor, und dessen Bestandtheile treten in einem andern Verhältnisse zusammen: Antheile von Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen sich mit einander zu Wasser, welches gröstentheils im Anfange der Destillation entsteht und in die Vorlage übergeht; andere Antheile von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff vereinigen sich zu etwas Essigsäure, die sich ebenfalls gleich anfangs entwickelt; noch andere Antheile von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff mit vorwaltendem Wasserstoff und geringerer Menge Sauerstoff verbinden sich zum Bernsteinöle, das nach der Menge des durch die steigende Einwirkung des Feuers aufgenommenen Kohlenstoffs weiss, gelb, bräunlich und braun erscheint; wieder andere Antheile von Kohlenstoff und Wasserstoff und von Kohlenstoff und Sauerstoff verbinden sich vorzüglich gegen das Ende der Destillation bey der steigenden Hitze zu Kohlenwasserstoffgas und kohlenstoffsaurem Gas; als Rückstand bleibt eine aus Kohlenstoff mit einem Antheile Wasserstoff bestehende Kohle. Während sich nun so der gröste Theil der Bestandtheile des Bernsteins zu flüchtigen Verbindungen vereinigt, wird auch die vorher mit dem Bernstein innig gemischt gewesene Säure frey, und geht besonders im Anfange der Arbeit, während der Bernstein in vollkommenen Fluss geräth, theils mit dem sich gebildet habenden Wasser vereinigt, theils für sich verflüchtigt in die Vorlage, wo sie sich krystallisirt, über. Die Reinigung der krystallisirten Bernsteinsäure von anhän-

gendem Oele wird um so schwieriger, je dicker das Oel ist, daher man die Vorlage dann wechseln muss, wenn sehr dunkel gefärbtes Oel zu destilliren anfängt. Die auf die zuerst angeführte Art bewirkte Reinigung der Bernsteinsäure geschieht theils mechanisch, theils chemisch; die erste bedarf keiner Erklärung, und die zweyte ist der Erfolg der durch die Auflösung in Wasser geschwächten Verwandtschaft der Bernsteinsäure zum Oele, wodurch dieses theils durch die beym Sieden einwirkende Hitze sich verflüchtigen kann, theils durchs Filtriren durch ein nasses Filter, auf diesem zurückgehalten wird; da aber die Verwandtschaft der Bernsteinsäure zu einem Antheil Bernsteinöle sehr innig ist und um so inniger, je dickflüssiger das damit vereinigte Oel ist, so kann durch ein noch so oft wiederholtes Auflösen, Filtriren und Kryställisiren dennoch das Oel nicht völlig getrennt werden, sondern man muss, um diesen Zweck zu erreichen, die zweyte Reinigungsart durch Kohlen vornehmen. Diese scheint der Erfolg einer chemischen Einwirkung der Kohle auf die Bestandtheile des mit der Bernsteinsäure vereinigten Oels zu seyn, wodurch das Oel völlig zerstört, und folglich die Säure rein dargestellt wird. Bey der Anwendung der Kohlen zur oben angeführten Reinigung der Bernsteinsäure muss vorzüglich deshalb mit darauf gesehen werden, dass dieselben von aller Asche und allem Staube vorher gereinigt sind, damit 1) nicht durch die auflöslichen Erden der Asche ein Theil Bernsteinsäure neutralisirt werde und theils dadurch verloren gehe, theils die übrige Säure verunreinige; und 2) die Absonderung des Kohlenpulvers von der Säure um so leichter bewirkt werden könne.

§. 231.

§. 231.

Beſchreibung der Eigenſchaften der reinen Bernſteinſäure.

Die reine Bernſteinſäure iſt ungefärbt, geruchlos, eigenthümlich ſauer und etwas erwärmend ſchmeckend. (Die noch nicht ganz von Oel gereinigte ſchmeckt und riecht nach dieſem und iſt dadurch gelblich, gelb, bräunlich oder braun gefärbt.) Sie kryſtallifirt in glänzenden und undurchſichtigen dreyſeitigen Säulen mit ſehr abgeſtumpften Endſpitzen oder in geſchobenen Tafeln; auch kommt ſie nadelförmig, ſchuppenförmig und Schmetterlings-flügelförmig kryſtallifirt vor. Die Kryſtalle ſind luftbeſtändig. Erhitzt ſchmelzt ſie und verflüchtigt ſich nachgehends faſt ganz in weiſsen Dämpfen, die entzündlich ſind und ſtark zum Huſten reizen; jedoch ſcheint ein Theil dabey zerſetzt zu werden, welcher etwas Kohle hinterläſst, und welche Zerſetzung um ſo ſtärker iſt, je mehr Oel ſie noch beygemiſcht enthält. Sie bedarf 25 Theile (bey Statt findender Verunreinigung mit Oel noch mehr) kaltes Waſſer und nur $2\frac{1}{2}$ bis 3 Theile ſiedendes Waſſer zur Auflöſung; kryſtallifirt folglich ſehr gut durchs Erkalten. Auch in ſiedendem Alkohol iſt ſie leicht auflöslich, weniger leicht im kalten. Durchs Deſtilliren mit 2 Theilen Schwefelſäure und 3 Theilen ſchwarzem Manganoxyde wird ſie in Eſſigſäure verwandelt. Mit den Salzbaſen vereinigt ſie ſich zu einer Reihe ausgezeichneter Salze (bernſteinſaure Salze), die ſich unter andern vorzüglich dadurch auszeichnen, daſs ſie im aufgelöſten Zuſtande das Eiſen aus ſeinen Auflöſungen in Säuren zum braunen bernſteinſauren Eiſenoxyde fällen. Die Beſtandtheile der Bernſteinſäure ſind Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff.

§. 232.

Prüfung der Bernſteinſäure auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Die möglichen Verunreinigungen und Verfälſchungen, welchen die Bernſteinſäure am mehrſten ausgeſetzt iſt, ſind folgende: 1) Die Verunreinigung durch einen Antheil noch beygemiſchten Oels, welches doch der noch nicht völlig gereinigten und als ſolche vorräthig gehaltenen zu keinem Vorwurfe gereichen kann, wenn ſie nicht etwa braun, ſondern gelb oder bräunlich gelb ausſieht; 2) die Verfälſchung durch Weinſtein; 3) die durch Weinſteinſäure; 4) die durch Sauerkleeſalz und Sauerkleeſäure; 5) die durch mit Säure überſetztes ſchwefelſaures Kali; 6) die durch mit Säure überſetztes ſalzſaures Ammonium; 7) die durch Ammonium.

1) Die Verunreinigung durch anhängendes Bernſteinöl giebt der zu ſtarke Geruch und die zu dunkle Farbe der Säure zu erkennen, da eine gute, völlig gereinigte Bernſteinſäure ungefärbt ſeyn muſs, und eine noch nicht völlig gereinigte Bernſteinſäure doch nicht dunkelbraun, ſondern nur gelb oder bräunlich gelb, oder höchſtens bräunlich grau erſcheinen darf.

2) Die Verfälſchung durch Weinſtein läſst ſich folgender Maaſsen entdecken: Man digerire entweder die Säure mit Alkohol, wobey der gegenwärtige Weinſtein zurückbleiben wird; oder man werfe etwas der Säure auf Kohlen, ſo wird ſich die Verfälſchung durch Weinſtein aus dem brenzlichen Geruch und aus der zurückbleibenden kalihaltigen Kohle entdecken laſſen.

3) Die Entdeckung der Verfälſchung durch Weinſteinſäure wird, wie folgt, anzuſtellen ſeyn: Man bilde mit kaltem Waſſer eine Auflöſung der zu prüfenden Säure, und ſetze allmählig eine concentrirte Auflöſung von Kali (*Ol. tartar. per deliquium*) hinzu; war Wein-

steinsäure gegenwärtig, so entsteht jetzt ein Niederschlag von Weinstein; gegentheils bleibt alles klar. Beym Verbrennen hinterläfst auch eine so verfälschte Bernsteinsäure eine starke lockere Kohle.

4) Die Verfälschung mit Sauerkleesäure giebt sich zu erkennen durch einen weifsen Niederschlag, welchen sie beym Vermischen im aufgelöften Zustande mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kalke bewirkt, und dafs das Sauerkleesalz gegenwärtig sey, ergiebt sich aus der beym Verbrennen bleibenden kalihältigen Kohle, in Verbindung mit der Eigenschaft, die Auflösung des schwefelsauren Kalks zu zerlegen und einen Niederschlag daraus zu bewirken.

5) Die Verfälschung der Bernsteinsäure mit saurem schwefelsauren Kali, die oft in einem solchen Grade Statt findet, dafs geradezu ein solches mit Bernsteinöl getränkte für ächte Bernsteinsäure im Handel vorkommt. Der schrumpfende saure Geschmack, die Feuerbeständigkeit, die Unauflöslichkeit in heifsem Alkohol, und die Eigenschaft, im Wasser aufgelöst eine Auflösung von salpetersaurem Bley zu einem weifsen in verdünnter Salpetersäure unauflöslichen Niederschlage von schwefelsaurem Bley zu fällen, geben eine solche Verunreinigung bestimmt zu erkennen. Die Sublimation eines Antheils einer solchen verfälschten Säure und die Auflösung von etwas derselben in Alkohol deuten auf einen Antheil ächter Bernsteinsäure.

6) Die Verfälschung der Bernsteinsäure durch saures salzsaures Ammonium, hat sowohl dem Grade als der Art nach gleiche Bewandtnifs, wie die mit dem sauren schwefelsauren Kali; denn unter dem Namen der Bernsteinsäure kommt oft ein ebenfalls mit Bernsteinöle durchtränktes saures salzsaures Ammonium vor. Diese Art der Verfälschung entdeckt die Unauflöslichkeit einer solchen Säure in Alkohol, die Entwickelung von Ammonium beym Reiben derselben mit Aetzkalk und

Kali, ferner die Beſchaffenheit des Sublimats beym Sublimiren in verſchloſſenen Gefäſſen, und endlich die Vergleichung der ſonſtigen Eigenſchaften dieſer mit den angeführten der reinen Bernſteinſäure.

7) Die Verfälſchung mit Ammonium, entweder durch bloſses Vermengen, oder durch die Anwendung einer mit Ammonium neutraliſirten Bernſteinſäure in Ueberſchuſs an Säure, läſst ſich folgender Maaſsen ausmitteln: Die erſte Art durch das bloſse Vermengen mit Ammonium wird man ſchon durch den bloſsen ammonialiſchen Geruch entdecken können; was aber die zweyte Art der Verfälſchung durch Ammonium anbelangt, wobey das Ammonium mit der Bernſteinſäure chemiſch verbunden, zur Verfälſchung derſelben angewendet wird, ſo wird ſich dieſelbe durch das beym Reiben mit Aetzkalk entwickelnde Ammonium, durch die Sublimationsfähigkeit und durch den roth bräunlichen Niederſchlag, welchen etwas davon in einer neutralen Auflöſung eines vollkommenes Eiſenoxyd enthaltenden Salzes machen wird, darthun laſſen.

e) Von der Benzoeſäure.

(Benzoeblumen. *Acidum benzoicum. Flores Benzoes.*)

§. 233.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Der Erfinder der Benzoeſäure ſcheint Blaiſe de Vigenere, der ſie unter dem Namen Benzoeblumen 1608 anführt, zu ſeyn. Er erhielt ſie durch die trockene Deſtillation des Benzoeharzes.

M. ſ. hierüber deſſen Schrift *du feu et du ſel.* Paris 1608. 4.

1703 machte Turquet de Mayerne 2 Vorſchriften bekannt, die Benzoeſäure aus dem Benzoeharze zu gewinnen. Nach der einen ſollte das Benzoeharz mit einem Zuſatze von Sand aus einer Glasretorte deſtillirt,

nach der andern aber das Benzoeharz in einem irdenen Topfe, über welchen man eine Löschpapiertute aufgebunden hätte, erhitzt werden.

M. f. hierüber d. Schrift *Pharmacopoea in oper. medic. in quib. continuentur conſil. epiſtol. obſervat. pharmacopoeae variaeque medicamentorum formulae, quae in uſum Annae et Mariae Angliae reginarum praeſcripta fuere etc., cura et ſtudio* Jof. Browne. fol. London. 1705. B. II. S. 118.

1671 wurde Ehrenfried Hagedorn zufällig mit einem Verfahren bekannt, die Benzoesäure auf naſſem Wege aus dem Benzoeharze darzuſtellen, das aber in der Folge nicht weiter berückſichtigt worden zu ſeyn ſcheint. Als er nämlich die Auflöſung des Benzoeharzes in Weingeiſt zur Erlangung des bekannten Schönheitsmittels, der Jungfernmilch (*Magiſterium benzoes*), mit Waſſer gefällt hatte, ſo fand er nach Verlauf eines Monats aus der vom ausgeſchiedenen Harze getrennten geiſtig-wäſſerigen Flüſſigkeit Benzoesäure kryſtalliſirt.

M. f. hierüber d. *Ephemerid. academ. caeſareae Natur. curioſorum*, Dec. I. Ann. II. Anno 1671. Jenae. Obſervat. 240 u. f.

1775 gab zuerſt Scheele ein Verfahren an, die Benzoesäure vortheilhafter auf naſſem Wege aus dem Benzoeharze zu gewinnen, welchem zu Folge 16 Unzen Benzoeharzpulver, mit einer aus 4 Unzen gebranntem Kalk und 9 Pfund Waſſer gebildeten Kalkmilch ½ Stunde gekocht, die Auflöſung klar filtrirt, der Rückſtand noch einige Mahl mit Waſſer ausgekocht, dieſes ebenfalls filtrirt, darauf die das benzoeſaure Kalk enthaltenden Flüſſigkeiten bis auf 2 Pfund eingedickt und durch Zuſatz von Salzſäure zu dieſer Auflöſung die Benzoesäure wieder ausgeſchieden werden ſollte. Bey welchem Verfahren man das rückſtändige Benzoeharz noch als Räuchermittel benutzen könnte.

M. f. hierüber *Vetenskap. academie Handling*, 1775. p. 129. Scheele's ſämmtl. phyſiſche Werke durch Hermbſtädt, B. II. S. 95.

1781 verbesserte Göttling Scheele's Verfahren durch Anwendung des unvollkommen kohlenstoffsauren Kali anstatt des Kalks, wobey er weniger Wasser als bey jenem zur Auskochung des Benzoeharzes nöthig fand. Nach dessen Verfahren sollen 16 Unzen Benzoeharz 3 Unzen unvollkommen kohlenstoffsaures Kali mit einer hinreichenden Menge Wasser einige Mahle ausgekocht, die das benzoesaure Kali enthaltenden Flüssigkeiten bis auf einige Pfund eingedickt, und alsdann mit der wohlfeilern Schwefelsäure die Benzoesäure ausgeschieden werden.

M. s. hierüber dessen Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1782. S. 160.

1783 verbesserte Gren Göttling's Verfahren dadurch, dass er Natron anstatt des Kali zur Auskochung des Benzoeharzes vorschrieb, wobey unter Anwendung der Schwefelsäure zum Ausscheiden der Benzoesäure aus ihrer Verbindung mit dem Natron ein in Wasser leichter auflösliches Salz entstehe, als bey Anwendung des Kali, dieses folglich sich auch weit leichter und sicherer von der Benzoesäure trennen lasse, als bey Anwendung des Kali und der Schwefelsäure, weil hierbey ein weit schwerauflöslicheres Salz entstehe, das, wenn die benzoesäurehaltige Flüssigkeit stark eingedickt worden sey, leicht mit der ausgeschieden werdenden Benzoesäure niederfallen könne.

M. s. hierüber Crell's neueste Entdeckungen in der Chemie, 8ter Theil, S. 117.

Die auf diese angeführten 3 Arten gewonnene Benzoesäure enthält noch einen Antheil Harziges beygemengt, das sie gelblich färbt und sie in rein kryställisirtem Zustande darzustellen hindert; von welchem Antheile sie auch nur sehr schwer und mit grossem Verluste durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Kryställisiren rein darzustellen ist. Dieses leichter zu bewirken, ent-

deckte Lowitz 1793, und fand in dem Kochen deſſelben mit gleich viel Kohle das Mittel dazu.

M. ſ. hierüber Grell's chemiſche Annalen 1795, 1. B. S. 34.

1798 zeigte Dejeux durch Verſuche, daſs ſich auch durch das Auskochen des Benzoeharzes mit bloſsem Waſſer die Benzoeſäure daraus in einem ſehr reinen Zuſtande ausſcheiden laſſe; doch hat dieſes Verfahren wegen der geringen Ausbeute (16 Unzen Harz geben nur 3 bis 4 Drachmen davon) und der ſonſtigen groſsen Umſtändlichkeiten keinen Beyfall gefunden.

M. ſ. hierüber d. *Journal des Pharmaciens année* V. N. V. p. 59. und Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 6. B. 2. St. S. 189.

1801 theilte Fiſcher auch ein Verfahren mit, die Benzoeſäure völlig gereinigt darzuſtellen, welches darin beſteht, die alkaliſche vom Harze abgegoſſene Lauge ſo lange mit der Säure zu vermiſchen, bis das überſchüſſige Kali neutraliſirt ſey, alsdann die Flüſſigkeit mit dem 16ten Theile des angewendeten Harzes Kohlenpulver zu kochen, nach dem Erkalten die helle Flüſſigkeit abzugieſsen, dieſe von neuem mit zu Schaum geſchlagenem *Eyweiſs* zur völligen Abſonderung des Harzes und feiner Kohlentheilchen wieder zu kochen, und endlich durch Zuſatz von einer Säure die Benzoeſäure aus der klaren Flüſſigkeit zu trennen. Dieſes Verfahren hat in ſo fern Vorzüge vor dem von Lowitz angegebenen, als dabey nicht ſo viel Säure durchs Sieden verloren geht.

M. ſ. hierüber deſſen Handbuch der pharmaceutiſchen Praxis u. ſ. w. 1801. S. 24—54.

1806 ſtellte Süerſen mehrere Verſuche zur Verbeſſerung des Verfahrens, die Benzoeſäure aus dem Benzoeharze auf naſſem Wege auszuſcheiden, an, und leitete aus den Reſultaten daraus folgendes Verfahren ab:

16 Unzen Benzoeharzpulver ſollen mit 12 Drachmen unvollkommen kohlenſtofffaurem Kali und fettſa-

men Waſſer 1 Stunde lang gekocht, das Harz hierauf herausgenommen, nochmahls gepülvert, mit der vorigen Lauge wiederum ½ Stunde gekocht und dieſes Verfahren noch 3 Mahl wiederholt werden. Die hierdurch erhaltene Flüſſigkeit ſoll klar ſeyn und nach dem Erkalten durchs Zerlegen mit Schwefelſäure 20 Drachmen reine Benzoeſäure liefern; alſo bey Anwendung weit weniger Alkali als ſonſt mehr Säure geben, da man gewöhnlich von einer gleichen Menge Benzoe nur 16 Drachmen Benzoeſäure erhielt.

M. ſ. hierüber deſſen Abhandlung im Berliniſchen Jahrbuche für die Pharmacie u. ſ. w. 1806. S. 121—141.

1810 ſtellte Bucholz ebenfalls Verſuche über dieſen Gegenſtand an, fand dabey das Verfahren Suerſan's, wegen des jedesmahligen Zuſammenſchmelzens des Harzes beym Sieden, des deshalb nöthig werdenden Zerreibens und gleichen Behandelns mit der alkaliſchen Flüſſigkeit noch immer zu umſtändlich, zeitraubend und koſtſpielig, und ſchlug zur Verbeſſerung dieſes ein anderes Verfahren vor. Nach dieſem ſollten 16 Unzen feines Benzoeharzpulver und 28 Drachmen kryſtalliſirtes kohlenſtofffaures Natron (*Natrum ſubcarbonicum*), alſo halb ſo viel als die *Pharmacopoea boruſſica* dazu vorſchrieb, in einer porcellanenen Schale oder in einem irdenen wohlglaſurirten Gefäſse mit kaltem Waſſer zu einem dünnen Brey durch fortwährendes Reiben mit einem porcellanenen, gläſernen oder ſerpentinenen Piſtill geformt, dieſer alsdann in einem Sandbade unter beſtändigem Reiben ſo weit erwärmt werden, bis das Waſſer zu verdampfen anfinge und die entwickelt werdenden Gasbläschen die Einwirkung der Benzoeſäure des Harzes auf das kohlenſtofffaure Natron zu erkennen geben. In dieſer Temperatur ſoll das Ganze unter fortwährendem Umrühren 3 bis 4 Stunden erhalten, die vom Harze durchs Filter abgeſonderte Flüſſigkeit zur Neutraliſirung des überſchüſſigen Natrons behutſam mit

verdünnter Schwefelsäure vermischt, die sich hierdurch noch absondernden im freyen Natron aufgelöst gewesenen Harztheilchen durchs Filter geschieden und endlich die Flüssigkeit zur Absonderung der Benzoesäure selbst mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure vermischt werden. Die hierdurch und durch wiederholtes Verdunsten und Erkalten abgeschiedene Säure soll ferner zur Reinigung von noch etwas anhängendem Harze, Schwefelsäure und schwefelsaurem Natron nochmahls in genugsamen siedendem Wasser aufgelöst, filtrirt und durchs Kryställisiren rein dargestellt werden u. s. f. Durch welches Verfahren eine so grosse Menge Benzoesäure, wie Suersen erhalten hatte, mit weniger Mühe erhalten wurde.

M. s. hierüber dessen Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1810. S. 50—51.

1811 unternahm Bucholz die Analyse des Benzoeharzes und leitete daraus das unten angeführte bessere Verfahren; die Säure aus dem Benzoeharze zu gewinnen und sie zu reinigen, ab, welches darum den übrigen vorzuziehen zu seyn scheint, weil man bey ihm bey einer gleichen Ausbeute von Säure weder Alkali noch Säure gebraucht und der angewendete Alkohol wieder gewonnen wird.

§. 234.

Beste Ausscheidungsart der Benzoesäure aus dem Benzoeharze.

Man übergiesse 1 Theil des zur Abscheidung der Benzoesäure bestimmten Benzoeharzes im gepülverten Zustande in einem gläsernen Kolben mit 4 Theilen Weinalkohol, setze das Gemisch 24—48 Stunden, oder so lange in Digestion, bis das Harz aufgelöst worden ist, reinige die entstandene Auflösung von dem dem Benzoeharze beygemengten Sande, Spähnen und dergl. durchs Filtriren, wasche das Filter noch mit einigen Unzen Alkohol aus, und gehe das sämmtliche geistige benzoeharz-

haltige Flüſſigkeit, entweder in den vorigen vorher gereinigten, oder einen andern etwas geräumigen hohen Kolben, und bey Behandlung von gröſsern Mengen in eine völlig blanke kupferne Deſtillirblaſe, worin ſich 12 Theile deſtillirtes Waſſer befinden, unter anhaltendem Umrühren oder Schütteln zur Vereinigung des Ganzen zu einem gleichförmigen milchähnlichen Gemenge. Hierauf deſtillire man nach angefügtem Helme und Vorlage alles Geiſtige bis auf die letzte Spur über, gieſse nun noch heiſs die zurückgebliebene wäſſerige Auflöſung der Benzoeſäure, die ſich über dem an den Wänden und Boden des Kolbens oder der Blaſe anhängenden Harze befinden wird, durch ein Filter ab, und ſtelle ſie zum Kryſtalliſiren an einem kühlen Orte bey Seite. Den harzigen Rückſtand im Kolben oder in der Blaſe löſe man, wenn man es der Mühe werth hält und die Abſicht hat, alle Benzoeſäure aus dem Harze abzuſcheiden, nochmahls in 3 Theilen Alkohol auf, vermiſche die Auflöſung, wie vorhin, mit 9 Theilen Waſſer, deſtillire alsdann ebenfalls das Geiſtige davon ab und gieſse den wäſſerigen Rückſtand noch heiſs durchs vorige Filter. Nach vollendeter Ausſcheidung der Benzoeſäure aus der erſten Auflöſung durch die erſte Kryſtalliſation vermiſche man die von der Säure abgegoſſene und durch ein Filter geſchiedene Flüſſigkeit mit der erhaltenen Auflöſung der zweyten Ausziehung des Benzoeharzes, verdunſte beide bis auf den achten Theil ihres Betrages, welches am beſten in einer Retorte oder Deſtillirblaſe veranſtaltet werden kann, weil man dadurch die verflüchtigte Flüſſigkeit, die einen Antheil Benzoeſäure enthält, aufheben und zu einer neuen Ausſcheidung der Säure aus dem Benzoeharze benutzen kann, gieſse die verdunſtete Flüſſigkeit in eine erwärmte porcellanene oder gläſerne Schale, ſtelle ſie zur Kryſtalliſation bey Seite, ſondere nach erfolgter Ausſcheidung die über der kryſtalliſirten Säure ſtehende Flüſſigkeit ab, und verfahre damit durchs Verdunſten und Kryſtalliſiren ſo lange, als ſich noch

Säure ausſcheidet. Jetzt löſe man alle erhaltene Säure zur Reinigung von anhängenden Harz- oder Balſamtheilchen in 50 bis 60 Theilen deſtillirtem Waſſer durchs Sieden in einem ſilbernen, zinnernen oder gläſernen Gefäſse wieder auf, ſetze ſo viel, als ſie getrocknet betrug, friſch geglühete, gröblich gepülverte und von Staub und Aſche befreyete Kohlen hinzu, laſſe ſie eine Viertelſtunde damit kochen, filtrire nun etwas davon ab und laſſe es erkalten. Sondern ſich daraus reine, weiſse, glänzende langſpiefsige oder bandartige Kryſtalle ab, ſo kann die Reinigung der Säure als vollendet angeſehen werden; gegentheils ſetze man noch allmählig von ſolchem Kohlenpulver ſo lange hinzu, bis die ſich bey einer Probe ausſcheidende Säure die angeführte Beſchaffenheit hat. Iſt die Reinigung der Säure vollendet, ſo ſondere man durch ein dichtes Filter die Auflöſung vom Kohligen ab und laſſe ſie langſam erkalten. Man wird dadurch die ſchönſten, glänzendſten, weiſseſten Kryſtallen der Benzoeſäure erhalten und durch mehrmahliges Verdunſten und Kryſtalliſiren der von den Kryſtallen abgeſchiedenen Flüſſigkeit alle Benzoeſäure abſcheiden können. Um möglichſt alle Benzoeſäure zu gewinnen, ſo iſt es nöthig, das Kohlenpulver noch mit etwas ſiedendem Waſſer auszuwaſchen, alsdann aufs vorige Filter zu geben und das Filter mit der von der erſten Kryſtalliſation abgegoſſenen Flüſſigkeit zu verdunſten.

Das in der Blaſe oder dem Kolben zurückgebliebene Benzoeharz iſt beynahe noch völlig unverändert und kann nun auf mannigfaltige Weiſe zu Räucherwerken, Lacken und dergl. benutzt werden.

Die abdeſtillirten geiſtigen Flüſſigkeiten können auch fernerhin auf einen Gehalt von mit verflüchtigter Benzoeſäure benutzt werden, wenn ſie durchs Rectificiren in Alkohol dargeſtellt und aufs neue zur Ausziehung der Benzoeſäure angewendet werden. Beym Rectificiren ſelbſt kann man auf einen Benzoeſäuregehalt des phlegmatiſchen Rückſtandes ebenfalls Rückſicht nehmen.

Durch dieſes Verfahren läſst ſich eben ſo viel ganz reine Säure aus dem Benzoeharze darſtellen, als wie durch das umſtändlichere von Stærſen und das frühere von Bucholz angegebene, nämlich aus 16 Unzen Benzoeharz 2 Unzen und noch darüber Benzoeſäure.

§. 235.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Ausſcheidung der Benzoeſäure auf die angeführte Art.

Durch das Auflöſen des Benzoeharzes in Weingeiſt und Filtriren wird es von den beygemiſchten unreinen und ſchmutzigen Theilen abgeſondert und dadurch das Verunreinigen der auszuſcheidenden Benzoeſäure durch ſie vermieden oder doch ſehr vermindert. Beym allmähligen innigen Vermiſchen der geiſtigen Auflöſung des Benzoeharzes mit dem Waſſer in dem angezeigten Verhältniſſe wird der gröſste Theil des aufgelöſten Harzes mit einem geringern Theile der Benzoeſäure ausgeſchieden und in der entſtehenden geiſtig wäſſerigen Flüſſigkeit ſehr fein zertheilt, der kleinere Theil des Harzes mit dem gröſsten Theile der Benzoeſäure aber bleibt in derſelben aufgelöſt. Wird nun dieſes Gemiſch erhitzt, ſo geht ein Theil des ausgeſchieden geweſenen Harzes nebſt der gefällten Benzoeſäure wieder in aufgelöſten Zuſtand über. So wie aber bey der Deſtillation der Weingeiſt überdeſtillirt, ſo ſondert ſich in gleichem Verhältniſſe das noch aufgelöſte Harz aus und ſammelt ſich nebſt dem ſchon abgeſchiedenen in gröſserer Maſſe am Boden des Deſtillirgefäſses; der gröſste Theil der Benzoeſäure hingegen tritt an das zurückgebliebene heiſse Waſſer bis auf einen Antheil, welcher wahrſcheinlich durch die gröſsere Maſſe des Harzes angezogen, damit vereinigt niederfällt und daher eine neue gleiche Behandlung des Harzes mit Alkohol nöthig macht, wenn man ihn noch ganz abſcheiden will. Er beträgt jedoch nur den achten, bisweilen gar nur den zehnten Theil und weniger der

ganzen durch die erste Behandlung zu erhaltenden Menge Benzoesäure. Die Absonderung des gröfsten Theils der Benzoesäure aus der im Destillirgefäfse über dem abgeschiedenen Harze befindlichen Flüssigkeit durchs Abkühlen beruht darauf, dafs das Wasser im Sieden 8 Mahl so viel Benzoesäure als kalt aufnehmen kann, folglich wenn es beym Sieden damit gesättigt war, beym Erkalten dieselbe bis auf den achten Theil fahren lassen mufs. Die völlige Absonderung des Weingeistes aus dem wässerig geistigen Gemische durch Destillation ist deshalb nöthig, damit der flüssige Rückstand nichts Harziges aufgelöst behalte, wodurch die durchs Abkühlen daraus geschieden werdende Säure zu sehr verunreinigt werden könnte. Die völlige Absonderung der balsamischen oder harzigen und färbenden Theilchen von der Benzoesäure, die oft ihre ganze Natur verändern, durch Kohle, beruht auf der Eigenschaft dieser, jene Stoffe theils chemisch zu zerstören, theils mechanisch anzuziehen und einzuhüllen. Die grofse Flüchtigkeit der Benzoesäure, die so grofs ist, dafs sie sich selbst mit dem Weingeist verflüchtiget, macht es nöthig und vortheilhaft, die Verdunstung möglichst in verschlossenen Gefäfsen vorzunehmen, und das Destillat auf Benzoesäuregehalt zu berücksichtigen.

Uebrigens hängt bey einem gleichen Behandeln die Ausbeute an Benzoesäure vorzüglich von dem Gehalte des Benzoeharzes an Benzoesäure selbst ab, der, wie mehrere Versuche zu beweisen scheinen, sehr verschieden seyn kann.

§. 236.

Beschreibung der Eigenschaften der Benzoesäure.

Die Benzoesäure kryställisirt in weifsen nadelförmigen, auch schmalen bandförmigen oder blätterigen Krystallen, die einen eigenthümlichen Glanz besitzen, etwas biegsam und luftbeständig sind. Sie besitzt einen scharfen, etwas bittern, nicht hervorstechenden sauren

Geſchmack, erregt aber dabey ein ſehr reizendes und prickelndes Brennen, beſonders im Schlunde. Ihr Geruch rührt von anhängendem Oel oder vielmehr Balſam des Benzoe's her. Sie beſitzt ein eigenthümliches Beſtreben, ſich mit öligen, Geruch bewirkenden Stoffen innig zu vereinigen und dadurch mehr ihre Eigenſchaften zu verſtecken. In einem ſilbernen Löffel erhitzt, ſchmilzt ſie wie ein Fett und verflüchtiget ſich alsdann in weiſsen, ſtark riechenden, ſehr zum Huſten reizenden Dämpfen. Der Deſtillation in verſchloſſenen Gefäſsen unterworfen, verflüchtiget ſie ſich gröſstentheils unzerſetzt; nur ein geringer Antheil erleidet eine Zerſetzung, wird in Oel und Kohlenwaſſerſtoff verwandelt und hinterläſst einen geringen kohligen Rückſtand. Auf einem glühenden Körper entflammt ſie ſich faſt wie flammender Salpeter (ſalpeterſaures Ammonium). Zu ihrer Auflöſung bedarf ſie 200 Theile kaltes und 24½ Theil ſiedendes Waſſer, und 100 Theile abſoluter Alkohol nehmen davon bey der mittlern Temperatur 56 Theile und im ſiedenden Zuſtande beynahe ſo viel, als ſie wiegen, auf. Aus der geiſtigen Auflöſung ſondert kaltes Waſſer etwas aus. Auch der abſolute Aether löſt die Benzoeſäure ziemlich leicht auf, indem 25 Theile dieſer Flüſſigkeit 1 Theil davon aufzulöſen vermögend ſind. Von der Salpeterſäure und Schwefelſäure wird ſie nicht zerlegt; allein durchs Deſtilliren mit Schwefelſäure und ſchwarzem Manganoxyde wird ſie in Eſſigſäure verwandelt. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden bildet ſie eine Reihe eigenthümlicher Salze, die ſich dadurch auszeichnen, daſs ſie die Säure durch jede andere Säure mit Ausnahme der Kohlenſtoffſäure und Boraxſäure, und durchs Erhitzen mehr oder weniger zerlegt, in deutlich kryſtalliſirendem Zuſtande fahren laſſen.

§. 237.

Prüfung der Benzoesäure auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Die möglichen Verunreinigungen und Verfälschungen der Benzoesäure dürften sich wohl auf folgende zurückbringen lassen: 1) Auf die Verunreinigung der Säure durch anhängenden harzigen oder balsamischen Stoff, wenn die Säure nicht sorgfältig auf die angezeigte Art gereinigt wurde; 2) auf die Verunreinigung durch anhängende Schwefelsäure, Salzsäure, schwefelsaures und salzsaures Kali oder Natron, wenn die nach der Göttling'schen oder Gren'schen Art ausgeschiedene Benzoesäure nicht davon durchs Auswaschen und wiederholtes Krystallisiren getrennt worden war; 3) auf die, wenn anstatt der aus dem Benzoeharze geschiedenen Benzoesäure (nach Fourcroy und Vauquelin's Entdeckung) aus dem Urin gewonnene vorräthig gehalten wird; und 4) auf die, wenn bey der Ausscheidung der Benzoesäure nach dem Göttling'schen oder Grenschen Verfahren die sämmtliche Flüssigkeit, aus welcher keine Benzoesäure mehr heraus krystallisirt, zur Trockne verdunstet und mit der Benzoesäure vermengt aufbewahrt wird.

Die erste Verunreinigung der Benzoesäure, die durch anhängendes Harziges und Balsamisches, giebt schon die Farbe, die unregelmäfsige Krystallisation und die gröfsere Schwerauflöslichkeit in Wasser als die oben angegebene der reinen Benzoesäure deutlich zu erkennen.

Die zweyte Verunreinigung, die durch anhängende Salzsäure, Schwefelsäure und durch die Verbindungen derselben mit Kali und Natron, erkennt man folgender Maafsen: Man bilde eine Auflösung der Benzoesäure mit heifsem Wasser, theile sie in 2 Theile und setze zu dem einen etwas einer Auflösung von salzsaurem Baryt und zu dem andern etwas einer Auflösung von

salpetersaurem Silber: entsteht in jenem Falle ein weisser pulveriger Niederschlag oder starke Trübung, so ist Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz an der Benzoesäure anhängend befindlich, und findet es im letzten Falle Statt, und ist der Niederschlag flockig geronnener Milch ähnlich, so ist Salzsäure oder etwas eines der angeführten salzsauren Salze bey der Benzoesäure zugegen. Dass die Verunreinigung durch ein oder das andere Salz blos aus Mangel an gehörigem Abwaschen und wiederholtem Kryställisiren herrühre, wird dadurch wahrscheinlich, wenn beym Erhitzen einer solchen unreinen Benzoesäure nur ein unbedeutender salziger Rückstand bleibt.

Die dritte Verunreinigung oder Verfälschung, die, wenn anstatt einer reinen Benzoesäure eine aus dem Harn geschiedene, nicht vollkommen gereinigte vorräthig gehalten wird, ergiebt sich deutlich aus dem nicht zu verstekkenden Harngeruche, besonders beym schwachen Erhitzen.

Die vierte Verunreinigung, welche Statt findet, wenn der nach dem Verdunsten der Lauge, aus welcher die Benzoesäure geschieden, bleibende salzige Rückstand mit der reinen Benzoesäure gemengt wird, läst sich, wie folgt, entdecken: Man erhitze einen Antheil einer der angeführten Verfälschung verdächtigen Säure in einem Schmelztiegel bis zum Glühen; bleibt dabey ein bedeutender salziger Rückstand von salzsaurem Kali oder schwefelsaurem Natron, so ist diese Verunreinigung dargethan, welches aber auch durch Sieden mit Alkohol in einem Gläschen, wobey nur die Benzoesäure aufgelöst wird, ausgemittelt werden kann.

C.

C.

Von den Säuren, in welchen der Waſſerſtoff das ſäurende Princip iſt.

a) Von der Hydrothionſäure.

(Schwefelwaſſerſtoff. Schwefelwaſſerſtoffgas. Schwefelwaſſerſtofffäure. *Acidum hydrothionicum. Hydrogenium ſulphuratum. Gas hydrogenium ſulphuratum.*)

§. 238.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Scheele, der Vielentdecker, entdeckte auch 1772 die gasförmige Hydrothionſäure, und nannte dieſes Gas ſtinkende Schwefelluft. Unter mehreren Arten, ſie darzuſtellen, kannte er auch ſchon die durchs Auflöſen des Schwefelkalks, des Schwefelkali's und Schwefeleiſens in Salzſäure und andern Säuren.

M. ſ. hierüber deſſen chem. Abhandlung: von der Luft und dem Feuer. Upſala und Leipzig 1777. 8. §. 97.

Kirwan war es, der 1785 zuerſt auf die Eigenſchaft, wodurch ſich die Hydrothionſäure, die er Schwefelleberluft nannte, ſo ſehr als Säure auszeichnet: nämlich auf ihre groſse Verbindungsfähigkeit mit Waſſer, Alkalien, den andern Salzbaſen, und dergl. aufmerkſam machte.

M. ſ. h. deſſen phyſiſch chemiſche Schriften, Th. III. S. 53., und v. Crell's chem. Annalen 1787. B. 1. S. 26. 116 u. f.

Hahnemann machte 1787 eine ſchnelle Darſtellungsart eines mit Schwefelwaſſerſtoffgas geſchwängerten Waſſers bekannt, welches im Schütteln des Waſſers mit Schwefelkalk und gereinigtem Weinſtein beſtand, und welches er zur Entdeckung der Vergiftung der Wei-

ne mit Bley anwendete; weshalb auch dieſes in der Folge verſchieden veränderte und verbeſſerte *Aqua hydrothionica extemporanea* den Namen Hahnemann's Weinprobe erhielt.

M. ſ. hierüber Sande und Hahnemann Kennzeichen der Güte und Verfälſchung der Arzneymittel. Dresden, 1787. S. 522; ferner Crell's chemiſche Annalen 1788. B. 1. S. 291 u. f., und Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 2. B. 1. St. S. 59 u. f.

Berthollet endlich brachte hauptſächlich 1796 durch ſeine Verſuche über die Natur und Entſtehungsart dieſer Gasart, welche er nach den Grundſätzen der franzöſiſchen Nomenclatur *Hydrogène ſulfuré* (überſetzt: ſchwefelhaltiges Waſſerſtoffgas) nannte, völliges Licht über dieſen Gegenſtand.

M. ſ. hierüber deſſen Abhandlung *ſur l'hydrogène ſulfuré*, in den *Annales de Chimie*, Tom. XXV. p. 255, überſetzt in Scherer's allgemeinem Journal der Chemie, B. 2. S. 367 u. f. f.

Auſser den angeführten Chemikern haben ſich auch noch Bergmann, Sennebier, Fourcroy, Gengembre und Deimann, Paëts van Trooſtwyk, Nieuwlandt und Bondt, und Haſſenfratz Verdienſte wegen Bearbeitung dieſes Gegenſtandes erworben.

M. ſ. hierüber Bergmann's *Opuſcul.* Vol. I. p. 229; ferner Sennebier's analytiſche Unterſuchung über die Natur der brennbaren Luft, S. 109—145; ferner Fourcroy's Abhandlung über die Bildung und Eigenſchaften der Schwefelleberluft, in den *Mémoires de la ſociété d. méd.* 1786, S. 50—66, und in v. Crell's chemiſchen Annalen 1795. B. II. S. 64—80; ferner *Gengembre mémoires de mathem. et Phyſ. préſentés à l'academie des ſciences à Paris etc.* Tom. X. (1785), und in Deimann's und der übrigen *mémoire ſur la nature des ſulfates*, im *Journal de Phyſique*, Tom. XI. (1792 May), überſetzt in v. Crell's Beyträgen zu den chemiſchen Annalen, B. VI. St. 2, S. 227—245.

Trommsdorff, auf die durch die Verſuche Berthollet's und anderer Chemiker erhaltenen Aufklärungen über die Natur, Miſchung und Eigenſchaften des Schwefelwaſſerſtoffgaſes ſich ſtützend, ſtellte 1800 dieſen Stoff in dem Syſtem der Chemie zu den Säuren, und belegte ihn mit dem Namen Hydrothionſäure (Waſſerſtoffſchwefelſäure).

M. ſ. hierüber deſſen Journal der Pharmacie, 7. B. 2. St, S. 61 u. f.

§. 239.

Beſte Darſtellungsart der Hydrothionſäure im gasförmigen und flüſſigen Zuſtande.

Man gebe in das Entwickelungsgefäſs des oben §. 202. zur Entwickelung der Kohlenſtofffäure vorgeſchriebenen Apparats 1 Theil gepülvertes Schwefeleiſen (*Ferrum ſulphuratum*), welches man zuvor zu dieſem Zwecke durchs Schmelzen eines Gemenges gleicher Theile Schwefel und Eiſenfeile in einem wohlbedeckten Schmelztiegel bey allmählig bis zum Rothglühen ſteigender Hitze und nachmahliges Schmelzen des vorher gepülverten Rückſtandes mit der Hälfte Schwefel auf gleiche Weiſe dargeſtellt hat, und richte den Entwickelungsapparat wie dort angegeben worden iſt, an. Hierauf gieſse man 3 Theile mit der dreyfachen Menge Waſſer vorher verdünnter Schwefelſäure von 1,850 Eigenſchwere hinzu, fange nun das ſich entwickelnde Gas ganz auf die am angeführten Orte mitgetheilte Art in gläſernen Flaſchen auf, und hebe ſie mit dem Namen gasförmige Hydrothionſäure (Schwefelwaſſerſtoffgas, *Acidum hydrothionicum gaſiforme*, *Gas hydrogenium ſulphuratum*) bezeichnet auf. Verlangt man die Hydrothionſäure im flüſſigen Zuſtande, ſo fülle man die zum Auffangen beſtimmten Flaſchen mit kaltem deſtillirten Waſſer an, und laſſe in jede Flaſche nur ſo viel Gas ſteigen, daſs die eine Hälfte mit dieſem und die andere Hälfte mit Waſſer gefüllt iſt, verſtöpſele ſie hierauf

gut, ſchüttele ſie fleiſsig um, lüfte von Zeit zu Zeit den Stöpſel, damit die eingeſogene Luft die Stelle der eingeſogenen Hydrothionſäure erſetzen könne, und laſſe ſie hierauf zur Beförderung der Einſaugung der letztern, die um ſo leichter und ſchneller erfolgt, je niedriger die Temperatur des Waſſers und der umgebenden Luft iſt, 12 bis 24 Stunden in kaltem Waſſer bey öfterem Umſchütteln liegen. Mit der dadurch entſtandenen Flüſſigkeit fülle man mehrere kleinere Fläſchchen ganz an, verkorke und verpiche ſie wohl, und hebe ſie unter dem Namen flüſſige Hydrothionſäure (ſchwefelwaſſerſtoffhaltiges Waſſer, *Acidum hydrothionic. liquidum, Aqua hydrogenata ſulphurata*) auf.

Ein zu manchen Zwecken und Gebrauche ſehr dienliches hydrothionſaures Waſſer oder flüſſige Hydrothionſäure (*Acidum hydrothionicum extemporaneum*) läſst ſich auch folgender Maaſsen darſtellen: Man vermenge friſch bereitetes Schwefelkalk und Weinſteinſäure von jedem 1 Drachme, gebe das Gemenge in eine 16 Unzen Waſſer zu halten fähige Glasflaſche, übergieſse es mit 16 Unzen deſtillirtem Waſſer, ſchüttele das Gemenge wohl um, verſtöpſele die Flaſche feſt, laſſe das Ganze durch ruhiges Stehen abklären, und wende die überſtehende klare Flüſſigkeit entweder ſogleich zum beſtimmten Gebrauche an, oder bewahre ſie in mehrere kleine Fläſchchen vertheilt, wohl verpicht und mit dem angeführten Namen verſehen, auf. Wird der auf dieſe Art erhaltenen Menge vom Unaufgelöſten abgegoſſenen klaren Flüſſigkeit 1 Drachme reine concentrirte Salzſäure hinzugefügt, ſo erhält man die ſogenannte Hahnemann'ſche Weinprobe (*Liquor vini probatorius H.*), die vorzüglich und ſicher zur Entdeckung eines Bleygehalts im Weine, der ſich durch einen braunen oder ſchwarzen Niederſchlag beym Vermiſchen zu erkennen giebt, angewendet wird.

§. 240.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darstellung der Hydrothionsäure im gasförmigen und flüssigen Zustande.

Wenn das Schwefeleisen mit Wasser in Berührung gesetzt wird, so erfolgt durch die in dieser Verbindung verstärkte Verwandtschaft des Eisens und Schwefels zum Sauerstoff des Wassers, eine kräftigere Zerlegung desselben, als wie das Eisen und der Schwefel, in gewöhnlicher Temperatur mit demselben in Berührung gesetzt, für sich bewirken können. Das Eisen, und ein Theil des Schwefels entziehn demselben Sauerstoff, und gehn in Eisenoxyd und Schwefelsäure über, die beide schwefelsaures Eisen bilden, der Wasserstoff wird frey, und löst beym Entweichen in Gasform einen Antheil unveränderten Schwefel auf, wodurch geschwefeltes Wasserstoffgas entsteht. Alles dieses erfolgt jedoch immer noch sehr langsam; wird aber Salzsäure oder Schwefelsäure zum Wasser gesetzt, so geht, aus bis jetzt noch nicht hinreichend erforschten Ursachen, jene Zerlegung des Wassers und Bildung des geschwefelten Wasserstoffs nicht zu vergleichen schneller von Statten. Was aber jene Ursachen betrifft, durch welche beym Zusatz einer der angeführten Säuren so schnell durch Schwefeleisen die Zerlegung des Wassers bewirkt, und dadurch das schwefelhaltige Wasserstoffgas gebildet wird; so sind diese eben so wenig bestimmt nachgewiesen, als die der schnellen Zerlegung des Wassers durch Eisen unter gleichen Umständen (m. s. h. §. 18.). Nur so viel läfst sich mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs der Erfolg hier wie dort auf ähnlichen Ursachen beruhe, und dafs die durch den Zusatz von Säure bestimmte schnellere Zerlegung des Wassers und häufigere Entwickelung des Wasserstoffgases auch die Auflösung einer gröfsern Menge Schwefel des Schwefeleisens, als dieses der Fall bey der Zerlegung des Wassers ohne Säurezusatz durch Schwefeleisen ist, bewirken müsse. Die Auffangung des entwickelten

hydrothionsauren Gases erfolgt nach denselben Ursachen, die schon oben theils §. 3. theils §. 203. angeführt worden sind. Die Darstellung der flüssigen Hydrothionsäure ist der Erfolg einer einfachen Auflösung oder Einsaugung der gasförmigen durch kaltes reines Wasser.

Bey der Bildung des *Acid. hydrothionic. extemporan.* ist der Vorgang folgender: So wie das Schwefelkalk mit dem Wasser in Berührung kommt, so zerlegt ein Theil dessen Schwefels einen Antheil Wasser, dadurch, dass es dessen Sauerstoff anzieht und damit schwefelige Säure und Schwefelsäure bildet, die sich mit einem Theile Kalk vereinigt; der Wasserstoff des zerlegten Wassers wird frey, tritt gleichzeitig mit einem andern Antheile Schwefel in Verbindung und bildet damit Schwefelwasserstoff oder Hydrothionsäure, die sich mit dem andern Antheile Kalk vereinigt. In gleichem Momente tritt die aufgelöste Weinsteinsäure an das Kalk des hydrothionsauren Kalks, bildet damit schwerauflösliches weinsteinsaures Kalk, die Hydrothionsäure wird frey, und tritt an das übrige Wasser, womit das Gemenge aus Weinsteinsäure und Schwefelkalk geschüttelt wurde. Durch Ruhe sondert sich der gröfste Theil des entstandenen weinsteinsauren Kalks am Boden aus. Wie nun aber die Gegenwart des Kalks die Verwandtschaft des Schwefels zum Sauerstoff des Wassers so verstärke, dass er in diesem Zustande dasselbe bey weitem schneller zerlege und dessen Wasserstoff frey mache, als im natürlichen, ist bis jetzt noch nicht völlig erklärt worden. Einige meinen, die Ursach davon liege in der grosen Zertheilung des Schwefels; wahrscheinlicher scheint es jedoch zu seyn, dass das Kalk beym Schmelzen mit Schwefel desoxydirt werde und in diesem Zustande gleich dem Kalimetalle so viel Verwandtschaft zum Sauerstoff besitze, dass es solchen dem Wasser entziehn könne; wäre dieses, so müsste folglich die Zerlegung des Wassers mehr der Basis des Kalks als des Schwefels zugeschrieben werden. Das genaue Verwahren der

flüſſigen Hydrothionſäure iſt deshalb nöthig, damit ſolche theils nicht gasförmig entweichen könne, theils nicht durch zutretenden Sauerſtoff der Luft zerlegt und in Waſſer und Schwefelſäure oder ſchwefelige Säure verwandelt werde. Der Zuſatz von Salzſäure bey der Bildung der Hahnemann'ſchen Weinprobe aus flüſſiger Hydrothionſäure geſchieht deshalb, damit, wenn ſolche zu einem Weine, der etwas Eiſen enthält, geſetzt wird, ſie nicht bey der Abweſenheit von Bley auch einen dunkeln Niederſchlag bewirke, welches, wenn keine freye Salzſäure zugegen, der Fall iſt.

§. 241.

Beſchreibung der Eigenſchaften der Hydrothionſäure im gasförmigen und flüſſigen Zuſtande.

Die gasförmige und flüſſige Hydrothionſäure zeichnet ſich durch einen heftigen nach faulen Eyern ſtinkenden Geruch und eigenen ſchwefeligen Geſchmack aus. Die gasförmige taugt weder zum Athmen, noch zum Unterhalten des Brennens; vielmehr iſt ſie ſelbſt beym Zutritt der atmoſphäriſchen Luft oder des Sauerſtoffgaſes entzündlich und brennt mit blauer Schwefelflamme, dabey in ſchwefelige Säure und Waſſer übergehend. Die gasförmige Hydrothionſäure wird durch rauchende Salpeterſäure entzündet; aus der flüſſigen aber beym Hinzutröpfeln der letztern Schwefel ausgeſchieden. Die gasförmige Hydrothionſäure wird an der Luft nicht leicht, ſondern langſam zerlegt, aber im flüſſigen Zuſtande oder in Verbindung mit Alkalien wird ſie durch den Einfluſs des Sauerſtoffs ſchneller zerlegt, und geht in Waſſer und ſchwefelige Säure oder Schwefelſäure über, auch ſondert ſich Schwefel als feines Pulver in der flüſſigen Hydrothionſäure ab. Die gasförmige Hydrothionſäure wird vom kalten Waſſer leicht aufgenommen und in den Zuſtand der flüſſigen verſetzt, aber auch durchs Erhitzen wieder gasförmig ausgeſchieden. Die

Hydrothionsäure ist die Basis der natürlichen Schwefelbäder. Sie röthet das Lackmuspapier, schlägt den Schwefel aus den Alkalien nieder und verhält sich übrigens wie eine Säure. Für sich oder mit Alkalien vereinigt ist sie das kräftigste Reagens auf metallische Stoffe im aufgelösten Zustande und fällt sie verschieden gefärbt daraus. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden verbindet sie sich in einer Reihe von Verbindungen zu den hydrothionsauren Salzen, die sich vorzüglich dadurch auszeichnen, dass sie mit andern Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure und oxydirten Salzsäure, in Berührung gesetzt, die Hydrothionsäure gasförmig wieder fahren lassen.

Die Bestandtheile der Hydrothionsäure sind Schwefel- und Wasserstoff; einen Sauerstoffgehalt hat man in solcher noch nicht darthun können.

§. 242.

Prüfung der gasförmigen und flüssigen Hydrothionsäure auf mögliche Verunreinigungen.

Die Verunreinigungen der Hydrothionsäure im gasförmigen und flüssigen Zustande könnten folgende seyn: 1) Die durch Kohlenstoffsäure, wenn kohlenstoffsäurehaltige Schwefelalkalien zur Ausscheidung der Hydrothionsäure angewendet wurden; 2) die durch Wasserstoffgas, wenn mit Schwefel nicht vollkommen gesättigtes Schwefeleisen angewendet wurde; 3) die durch zu vieles Wasser, wenn das Wasser bey der Darstellung der flüssigen Hydrothionsäure entweder nicht vollkommen gesättigt oder durch den Einfluss des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft schon ein Antheil wieder zersetzt worden war.

Die erste Verunreinigung, die durch Kohlenstoffsäure, wird sich folgender Maasen darthun lassen: Man schüttele die zu prüfende gasförmige oder flüssige Hydrothionsäure mit dem achten Theile, so viel als sie beträgt,

Kalkwaſſer; entſteht in dem einen oder dem andern Falle eine ſtarke Trübung, ſo kann man die Gegenwart der Kohlenſtoffſäure ſicher annehmen.

Die zweyte, die durch Waſſerſtoffgas, die nur bey der gasförmigen Statt finden kann, entdeckt man, wenn man die zu prüfende Hydrothionſäure mit dem 8ten Theile Aetzkali einige Minuten lang ſchüttelt; erfolgt dadurch keine völlige Einſaugung und iſt der Rückſtand von Luft brennbar, ohne ſchwefelig zu riechen, ſo iſt die Gegenwart von überſchüſſigem Waſſerſtoffgaſe bewieſen.

Die dritte Verunreinigung, die durch zu viel Waſſer u. ſ. f., giebt der ſchwache Geruch und Geſchmack der Säure genugſam zu erkennen.

b) Von der Salzſäure.

(Kochſalzſäure. Salzige Meerſalzſäure. Hydrochlorinſäure. Chlorinwaſſerſtoffſäure. *Acidum muriaticum. Acidum ſalis culinaris. Acidum muriatoſum. Acidum ſalis marini. Acidum hydrochlorinicum.*)

§. 243.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Baſilius Valentinus ſcheint der Erſte geweſen zu ſeyn, der die Salzſäure aus dem Kochſalze und zwar durch Eiſenvitriol ausgeſchieden hat. Er machte dieſe Entdeckung und das Verfahren ſie darzuſtellen, im 15ten Jahrhundert bekannt und nannte ſie freſſendes Waſſer. Ein Verfahren, das noch zum Theil bis jetzt von den Laboranten zur Ausſcheidung der unreinen eiſenhaltigen Salzſäure aus dem Kochſalze angewendet wird.

M. ſ. hierüber deſſen chemiſche Schriften, S. 396.

Glauber entdeckte 1652, die Salzſäure in einem reinern und concentrirtern Zuſtande durch Schwefel-

säure aus dem Kochsalze darzustellen, und gab dadurch Gelegenheit zu einer genauern Kenntniss derselben. Nach Glauber wurde auch die rauchende Salzsäure lange Glauber's rauchender Salzgeist (*Spiritus salis fumans Glauberi*) genannt.

M. s. hierüber d. *furni novi philosophor.* Frankfurth am Mayn, 1652. 8. V. Theil. Appendix, S. 6.

Burghardt schrieb 1747 nach Glauber's Urvorschrift zur Zerlegung des Kochsalzes und zur Ausscheidung der Salzsäure daraus vor, eben so viel mit der Hälfte Wasser verdünnte Schwefelsäure als das zu zerlegende Kochsalz betrage, anzuwenden und zu destilliren.

M. s. hierüber dessen Destillirkunst. Breslau 1747. S. 250.

Prieftley stellte zuerst 1774 die Salzsäure im gasförmigen Zustande dar, lehrte viele ihrer Eigenschaften kennen, und gab dadurch Veranlassung zur Vermehrung unserer Kenntniss über dieselbe durch andere Chemiker.

M. s. hierüber d. *Experiments and Observations on different kinds of air.* 8. London. Vol. 1. S. 229.

1784 machte Mayer in Stettin ein Verfahren bekannt, die Salzsäure völlig rein und geruchlos, besonders zur Bereitung des Selterwassers darzustellen. Es bestand in einem so lange wiederholten Abziehn 1 Theils Wasser über 3 Theile concentrirter übrigens reiner Salzsäure, bis die rückständige Säure selbst beym Neutralisiren nicht mehr rieche.

M. s. hierüber v. Crell's chemische Annalen 1784. 2ter Bd. S. 125.

Das von Glauber und Burghardt zur Ausscheidung der Salzsäure gewählte Verhältniss der Materialien wurde späterhin von den Chemikern auf eine sehr mannigfaltige Art abgeändert. Unter diesen verschiedenen Verhältnissen scheint das, welches Göttling 1789 ausmittelte, das bessere gewesen zu seyn, welchem zu

Folge 6 Theile Kochſalz, 4 Theile Schwefelſäure und 4 Theile Waſſer mit einander deſtillirt werden ſollten.

M. ſ. hierüber deſſen praktiſche Vortheile und Verbeſſerungen u. ſ. f. 1 Theil. S. 107.

Auch die Herausgeber der *Pharmacopoea boruſſica* ſcheinen dieſen Vorzug der Göttling'ſchen Vorſchrift zur Bereitung der Salzſäure anerkannt zu haben, da ſie dieſelbe bey der Ausarbeitung der *Pharmacopoea* 1799 wählten, und ſie blofs dadurch verbeſſerten, dafs ſie die Hälfte des zur Verdünnung der Schwefelſäure vorgeſchriebenen Waſſers in der Vorlage vorzuſchlagen vorſchrieben, welches die Verdichtung der ſalzſauren Dämpfe, durch welche die Arbeit ſo ſchwierig gemacht wurde, ſehr erleichterte.

M. ſ. d. *Pharmacopoea boruſſica* 1799. S. 74.

1803 führte Schrader ein beſſeres Verfahren, die Salzſäure geruchlos darzuſtellen, an, welches darin beſtand, dafs man 1 Theil deſtillirtes Waſſer zu 3 Theilen Salzſäure von 1,130 Eigenſchwere miſchen, ſolches wieder davon abdeſtilliren, und ſo lange mit der Deſtillation fortfahren ſollte, bis das übergehende geruchlos erſchiene, worauf das alsdann deſtillirende und der Rückſtand geruchloſe Salzſäure wäre.

M. ſ. hierüber das Berliner Jahrbuch der Pharmacie 1805. S. 231.

Bucholz verbeſſerte 1805 die Bereitungsart der Salzſäure noch mehr, ſo dafs nach deſſen Vorſchrift mit mehr Sicherheit, gröſserer Zeiterſparniſs, Vortheil und Bequemlichkeit als vorher, ſolche aus dem Kochſalze im concentrirten Zuſtande dargeſtellt werden kann. Sie iſt im folgenden Paragraph ausführlich angeführt worden.

M. ſ. hierüber d. Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker 1806. S. 55.

Bucholz, der jenes Verfahren Schrader's, die Salzsäure geruchlos darzustellen, 1809 prüfte, fand es praktisch und vortheilhafter als das frühere von Hagen empfohlne mit Anwendung von Kohlenpulver, und von Creutz in Mietau 1806 wieder ins Andenken gebrachte.

M. s. hierüber d. Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker, J. 1810. S. 67 u. f.

1815 machte Gehlen eine Vorschrift zur Bereitung der Salzsäure bekannt, die ausser andern Vortheilen guter Vorschriften zur Bereitung dieser Säure noch den erreichen soll, eine Parthie Salzsäure zugleich im reinsten und ungefärbten Zustande zu gewinnen. Dieses Verfahren besteht kürzlich im Folgenden: Das Kochsalz und die mit dem dritten Theile Wasser verdünnte Schwefelsäure sollen in dem von Bucholz angegebenen Verhältnisse in einer Retorte gemengt, an deren Hals ein geräumiger tubulirter Ballon wohlangekittet und durch Hülfe einer zweyschenkeligen Röhre luftdicht mit zwey Woulf'schen Flaschen, die zur Hälfte mit destillirtem Wasser angefüllt sind, in Verbindung gesetzt, sodann bey allmählig steigender Hitze alles so lange im Sandbade oder im Reverberirfeuer eines Westrumb'schen Ofens auf einem irdenen Teller mit Sand gestellt, erhitzt werden, als noch etwas Flüssiges destillirt; wo dann die beiden Woulf'schen Flaschen eine völlig ungefärbte und geruchlose Salzsäure enthalten sollen.

M. s. hierüber Gehlen's Repertorium für die Pharmacie, 1. Band, 1. Heft, S. 122.

1811 war H. Davy bemüht, die Zusammengesetztheit der Salzsäure aus Chlorin (oxydirte Salzsäure) und Wasserstoff durch analytische Versuche und analoge Schlüsse zu beweisen.

M. s. hierüber Schweigger's Journal, Band 3. S. 79 u. ff.

§. 244.

Beste Darstellungsart der reinen und reinsten Salzsäure aus dem Kochsalze.

Die reine concentrirte Salzsäure (*Acidum muriaticum purum*) aus dem Kochsalze (salzsaures Natron) auszuscheiden, wird gewiss folgender Maassen am leichtesten veranstaltet:

In einen gläsernen Kolben, der von dem ganzen darin zu behandelnden Gemische nur bis auf $\frac{1}{8}$ Theile seines räumlichen Inhalts gefüllt wird, gebe man 10 Theile (10 Pfund) weisses trocknes Kochsalz, übergiesse dieses mit einer wieder erkalteten Mischung aus 8 Theilen (8 Pfund) nordhäuser oder englischer Schwefelsäure von 1,840 bis 1,850 Eigenschwere und 3 Theilen (3 Pfund) Wasser, lege, nachdem man einen wohl passenden Helm mit einem so langen, oder durch eine eingekittete Glasröhre so weit verlängerten Schnabel, dass solcher bis zum Boden des vorzulegenden Gefässes reicht, luftdicht angekittet hat, ein geräumiges, das ganze Destillat zu fassen fähiges Gefäss vor, bringe den Schnabel des Helms unter das vorgeschlagene, 5 Theile (5 Pfund) betragende destillirte Wasser, und schliesse die Fugen durch ein gut anliegendes Lutum, zwischen welches man jedoch zur Entweichung der ausgedehnt werdenden atmosphärischen Luft eine dünne Glasröhre einkütten kann. Jetzt gebe man ganz mässiges Feuer, damit das Destillirgefäss allmählig erwärme; ist dieses vollkommen erfolgt, so wird die Entwickelung der Salzsäure in Gasgestalt sich durch das Blasenbilden am Boden der Vorlage zu erkennen geben. Die Entwickelung des salzsauren Gases oder Dunstes wird nach Maasgabe der angewendeten Menge Materialien 3 bis 4 und mehrere auch weniger Stunden bey sehr mässigem Feuer ununterbrochen fortgehn. Anfangs erreichen die sich dadurch bildenden Blasen kaum die Höhe einer Linie vom Ende des Schnabels, weil sie sogleich von dem umgebenden

kalten Waſſer verdichtet und in flüſſige Salzſäure verwandelt werden. In dem Verhältniſſe aber, in welchem das vorgeſchlagene Waſſer an Sättigung zunimmt, erreichen die angeführten Blaſen eine immer gröſsere Höhe, bis ſie endlich gar auf der Oberfläche zerplatzen. Geſchieht dieſes, ſo iſt es ein Zeichen der Sättigung des Waſſers mit ſalzſaurem Dunſte; es wird jetzt ſtark dampfen und noch faſt waſſerhell ſeyn. Bey dieſem Zeitpunkte iſt es nöthig, das Feuer allmählig etwas zu verſtärken, denn nun geht die dunſtförmige Salzſäure etwas langſamer, ſpäterhin bey verſtärktem Feuer aber wieder etwas ſtärker in Begleitung von flüſſiger über, welches alles binnen 6 bis 8 Stunden bey Anwendung eines ſchicklichen Feuergrades bequem überdeſtillirt werden kann. Wenn die Salzmaſſe in dem Kolben anfängt feſt zu werden, ſo leere man die Vorlage aus, und lege ſie auf gleiche Weiſe mit $\frac{1}{3}$ Theile ($\frac{1}{2}$ Pfund) deſtillirtem Waſſer wieder vor, und unterhalte das Feuer allmählig es verſtärkend, ſo lange noch etwas in flüſſiger oder dunſtförmiger Geſtalt übergeht, und bis der Rückſtand vollkommen trocken iſt. Gleich nach Beendigung der Deſtillation, ehe noch die Gefäſse erkalten, hat man darauf zu ſehen, daſs der Schnabel des Helms über die Oberfläche der in der Vorlage befindlichen Flüſſigkeit gezogen oder letztere abgenommen werde; damit nicht im Unterlaſſungsfalle die Flüſſigkeit der Vorlage, durch den Druck der atmoſphäriſchen Luft in den erkalteten luftleeren Helm und Vorlage zurückgetrieben werde, und dadurch den Zweck der Arbeit wenigſtens zum Theil vereitele. Aus gleichem Grunde darf auch im Anfange der Deſtillation, wo das ſalzſaure Gas häufiger übergeht, die Arbeit nicht unterbrochen werden und die Gefäſse erkalten, ohne dabey jene Vorſicht anzuwenden. Auf die beſchriebene Art geht dieſe Arbeit ſo leicht und gut von Statten, beſonders wenn man für hinreichende Abkühlung der Vorlage möglichſt dadurch Sorge trägt, daſs man ſie zur Winterszeit mit Schnee

oder Eis und im Sommer mit oft erneuerten naſſen Tüchern umhüllt, daſs der Kolben vor Beendigung der Arbeit nicht nur nie zu Grunde geht, ſondern auch die ſich aus dem Deſtillat der Vorlage entwickelnden Dünſte, ſich durch eine leichte Verküttung mit Mehlkleiſter und etwas Gyps, die bisweilen nicht einmahl nöthig iſt, zurückhalten laſſen, und eine 12½ bis 13 Theile (12½ bis 13 Pfund) betragende, concentrirte, 1,140 bis 1,150 Eigengewicht habende, dampfende, von Eiſen und Schwefelſäure reine Salzſäure erhalten wird. Nur die letzte, 1 bis 2 Theile betragende Säure wird bisweilen einen Hinterhalt von Schwefelſäure enthalten, und kann alsdann zu einer Arbeit benutzt werden, bey welcher dieſe Beymiſchung nicht nachtheilig wird. In Fällen, wo man eine ſchwächere Säure, als die durch das angeführte Verfahren erhalten wird, anwenden muſs, kann man ſie durch Verdünnen mit Waſſer, wie ſich das von ſelbſt verſteht, darſtellen. Die Aufküttung des Helmes geſchieht durch Hülfe eines ſteifen Kütts aus Mehlkleiſter, Mehl und gebranntem Gyps, der zwiſchen die Fugen geſtrichen wird. Die erhaltene Salzſäure muſs in gläſernen Flaſchen mit eingeſchmirgeltem Glasſtöpſel verſehen aufbewahrt werden.

Der Rückſtand von der Deſtillation der Salzſäure, welcher Glauberſalz enthält, kann zur Darſtellung deſſelben im reinen Zuſtande durch Kryſtalliſation aufgehoben und benutzt werden. Bisweilen wird zu irgend einer chemiſchen Arbeit, z. B. zur Bereitung des künſtlichen Selterwaſſers, eine geruchfreye Salzſäure erfordert, welche Beſchaffenheit die auf die angeführte Art gewonnene nicht hat; vielmehr riecht dieſe eigenthümlich brenzlich, auch ſafranartig. Um ſich nun eine ſolche zu bereiten, ſo verfährt man, wie folgt:

In eine ſaubere Retorte gebe man 3 Theile der auf oben angeführte Art erhaltenen Salzſäure und 1 Theil deſtillirtes Waſſer, ſetze das Gemiſch, nachdem man eine ſaubere Vorlage vorgelegt hat, in Deſtillation, und

fahre damit, so lange fort, bis das Destillirende nicht nur geruchlos übergeht, sondern auch beym Neutralisiren mit Kali nur einen rein sauren Geruch verbreitet. Jetzt lege man eine neue Vorlage vor und lasse das Ganze allmählig erkalten. Das noch Uebergehende und der Rückstand in der Retorte ist als reine geruchfreye Salzsäure anzusehen, und mit reinste Salzsäure (*Acidum muriaticum purissimum*) bezeichnet in gläsernen mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Flaschen aufzubewahren.

Das hierbey zuerst Uebergehende kann ebenfalls noch, jedoch zu andern Zwecken, benutzt werden.

Bey dieser Darstellung der reinsten Salzsäure ist es vortheilhafter, sich einer Salzsäure zu bedienen, die man durch Destillation eines Gemisches von 10 Theilen gereinigtem Kochsalz, 8 Theilen weisser von flüchtiger Säure befreyeter Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser aus einer sehr geräumigen Tubulatretorte oder noch besser tubulirtem Helmkolben, mit Vermeidung eines jeden Lutums, in eine saubere Vorlage, in welcher sich 9 Theile des reinsten destillirten Wassers befinden, und die vor hineinfallendem Staube, Papier und Lutum, das auch hierbey vermieden werden muss, gesichert ist, bereitet hat.

Bey Anwendung dieser verdünnten reinen Salzsäure muss bey der angeführten Rectification der fernere Zusatz von Wasser unterlassen, übrigens aber wie angeführt, verfahren werden.

§. 245.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darstellung der reinen und reinsten Salzsäure aus dem Kochsalze nach vorstehender Vorschrift.

Wenn salzsaures Natron mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird, so tritt die Schwefelsäure mit dem schwefelsauren Natron (Glaubersalz) zusammen, die Salzsäure wird dadurch entbunden und entwickelt sich

sich gasförmig. Dieser Erfolg ist nun um so vollständiger, je richtiger das Verhältnifs der Schwefelsäure zum salzsauren Natron gewählt wurde, und je mehr die Wärme die Entweichung der frey werdenden Säure begünstigte. Die Abscheidung der Salzsäure aus dem salzsauren Natron ist also der zusammengesetzten Wirkung der grofsen Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Natron des salzsauren Natrons, und dem Bestreben der frey werdenden Salzsäure, sich auszudehnen und gasförmig zu entweichen, zuzuschreiben. Wird das entwickelte salzsaure Gas in kaltes Wasser geleitet, so verliert es durch das grofse Bestreben des Wassers, sich mit einem Antheile Salzsäure zu vereinigen, schnell seine Gasform, und wird damit in flüssige Salzsäure verwandelt, die nach Verschiedenheit der Menge der verdichteten Salzsäure mehr oder weniger sauer und dampfend erscheinen mufs, und dies auch in einem um so höheren Grade, je kälter das Wasser, in welches die gasförmige Säure geleitet wurde, war. Wird die zur Ausscheidung der Säure aus dem salzsauren Natron angewendete Schwefelsäure, wie bei der vorhergehenden Vorschrift, mit etwas Wasser verdünnt, so ist der Erfolg etwas anders: in diesem Falle wird einer Seits die Wirkung der Schwefelsäure auf das salzsaure Natron etwas geschwächt, so dafs die Entwickelung der gasförmigen Säure langsam und erst bey Unterstützung von Wärme von Statten geht, wodurch man die Arbeit selbst mehr in seine Gewalt bekommt, anderer Seits aber wird auch durch die Vermehrung der Berührungspunkte zwischen Schwefelsäure und dem Kochsalze, die Ausscheidung der Salzsäure bey einer gleichen Menge Schwefelsäure gleichförmiger und vollständiger, als ohne Zusatz von Wasser, durch welches auch das ohne dieses leichter mögliche Aufsteigen der Masse und das zu grofse, in verschiedener Rücksicht hierbey nachtheilige Erhitzen des vorgeschlagenen Wassers vermieden wird.

Der weitere Vorgang bey der Deſtillation des mit Waſſer verdünnten Gemenges iſt übrigens folgender. Nach dem Ausgieſsen der verdünnten Schwefelſäure auf das Kochſalz, ſättigt ſich zuerſt das zur Vermiſchung angewendete Waſſer mit der durch die Schwefelſäure und Beyhülfe der Wärme ſich entwickelnden gasförmigen Salzſäure. Iſt dieſes in dem Grade erfolgt, daſs ſolches, wenigſtens bey etwas vermehrter Wärme, keine Salzſäure mehr aufzunehmen vermag; ſo entweicht nun eine Zeitlang die Salzſäure gasförmig, ſo lange als noch welche aus dem Kochſalze ausgeſchieden wird. Wird das Feuer verſtärkt, ſo läſst das mit Salzſäure geſättigte Flüſſige des Deſtillirgefäſses auch noch einen Antheil gasförmig fahren, ſo lange bis es nur ſo viel noch davon enthält, als es bey der Temperatur, bey welcher es ſich zu verflüchtigen anfängt, aufgelöſt halten kann. Das übergehende ſalzſaure Gas wird, wie ſchon angeführt, von dem kalten Waſſer ſchnell verdichtet und dabey eine groſse Menge Wärme frey, welche das Gemiſch bis zum ſtarken Verdampfen und Verflüchtigung eines Theils Salzſäure erhitzen kann, wenn man dieſem Erfolge nicht durch gehöriges Abkühlen entgegen wirkt. So wie die Entwickelung der gasförmigen Salzſäure bey allmählig verſtärktem Feuer aufhört oder ſchwächer wird, ſo erfolgt die Deſtillation der flüſſigen Salzſäure immer ſtärker, wovon die letzten Antheile von der groſsen rückſtändigen Salzmaſſe des entſtandenen ſchwefelſauren Natrons immer ſtärker angezogen werden, weshalb zur völligen Abſcheidung derſelben das Feuer in gleichem Grade zu verſtärken iſt, und welche gleichförmig ſteigende Verſtärkung des Feuers gegen das Ende der Deſtillation auch deshalb um ſo nothwendiger wird, weil ſonſt die rückſtändige noch nicht völlig harte Salzmaſſe beym Abkühlen leicht erſtarrt und die Deſtillirgefäſse noch vor Beendigung der Deſtillation zerſprengt.

Der Rückſtand im Kolben enthält bey einem gehörig regierten Feuer, wenig oder gar keine freye Salzſäure.

Wenn etwas Schwefelsäure überschüssig bey der zu destillirenden Mischung ist, welches aber bey dem angeführten Verhältnisse nicht Statt findet, so wird solche auch bey dem zuletzt bis zum Glühen verstärkten Feuer übergehen; weshalb gegen das Ende der Destillation auch in diesem Falle, um eine vielleicht eintretende Verunreinigung der schon erhaltenen Säure zu vermeiden, die Vorlage, wie oben angegeben worden, gewechselt werden muss.

Bey der Destillation der reinen Salzsäure, die man zur Darstellung der geruchlosen bestimmt hat, ist deshalb alles Lutum und dergl. zu vermeiden, weil dadurch die Salzsäure leicht mehr oder weniger eine Veränderung erleidet, mit welcher die Mittheilung eines Geruchs derselben verknüpft ist.

Die Abscheidung des der Salzsäure den Geruch mittheilenden Princips durch das angezeigte Verfahren scheint auf der grösseren Flüchtigkeit desselben, die durchs Verdünnen der Salzsäure mit Wasser vermehrt wird, zu beruhen.

§. 246.

Beschreibung der Eigenschaften der Salzsäure.

Die reine Salzsäure, welche aus dem Kochsalze durch reine Schwefelsäure ohne Wasserzusatz geschieden wird, hat eine gas- oder luftförmige Beschaffenheit, und ist in diesem Zustande schwerer als die atmosphärische Luft. Sie besitzt einen eigenthümlichen safranartigen Geruch und einen scharfen sauren Geschmack, wirkt sehr ätzend auf die Haut und auf die thierische Faser, taugt nicht zum Athmen, sondern wirkt erstickend, ist nicht brennbar, und dient auch nicht zur Unterhaltung des Brennens brennender Körper. Durch Licht und Wärme erleidet sie keine wesentliche Veränderung. Durch Entziehung ihres Wasserstoffs wird das mit diesem verbundene Chlorin frey, oder nach der alten Lehre verei-

nigt sie sich mit dem Sauerstoff unter gewissen Umständen zur oxydirten Salzsäure. In Berührung mit der atmosphärischen Luft verdichtet sie sich zu weissen Dämpfen, dadurch, dass sie das in letzterer aufgelöste Wasser anzieht. Sie wird durch Elektricität nicht verändert, ausser dass ihr Wassergehalt durch Zerlegung vermindert wird. Mit Ammoniumgas vermischt bildet sie dichte weisse Dämpfe, die sich zu salzsaurem Ammonium niederschlagen. Vom Wasser wird sie sehr schnell und begierig eingesogen und bildet damit die flüssige Salzsäure. Sie soll sich zu gleichen Theilen mit dem Wasser dem Gewichte nach verbinden können, und die dadurch bei 49° Fahrenheit und 29,6″ Barometerstand entstandene Säure eine Eigenschwere von 1,500 haben. Bei der Siedhitze des Wassers ist die Absorption der gasförmigen Salzsäure nur gering, da hingegen Eis dieses Gas schnell absorbirt und damit zur flüssigen Salzsäure zerfliesst.

Die flüssige Salzsäure ist im reinen Zustande vollkommen durchsichtig und farbenlos, aber auf die gewöhnliche oben angeführte Art gewonnen ist sie im concentrirten Zustande schwach bräunlich gelb oder bräunlich gefärbt, wahrscheinlich durch aufgelöste brennliche Stoffe oder durch verschiedene quantitative Verbindung mit Wasserstoff. Im concentrirten Zustande stösst sie weisse sichtbare Nebel oder Dämpfe aus. Mehrere kohlenwasserstoffhaltige Körper, als Kork, Papier, Holz, werden durch die gasförmige und flüssige concentrirte Salzsäure in einen mehr oder weniger verkohlten Zustand gesetzt, und die Säure dadurch dunkel gefärbt und stärker riechend. Auf die einfachen oxydationsfähigen Stoffe, als Phosphor, Schwefel und Metalle, wirkt sie im flüssigen und gasförmigen Zustande gleich wenig oder gar nicht; nur auf diejenigen Metalle, die das Wasser zerlegen, wirkt sie in Verbindung mit Wasser und löst sie auf, nachdem sie durch den Sauerstoff des Wassers oxydirt worden sind. Durchs Kochen lässt sich das salzsaure Gas aus der flüssigen concentrirten Salz-

fäure zum Theil wieder ausscheiden. In künstlicher Kälte erstarrt die flüssige Salzsäure zu einer butterartigen Masse, ohne zerlegt zu werden. Die Salzsäur verbindet sich mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden zu einer Reihe von Salzen (den salzsauren Salzen), die sich vorzüglich dadurch auszeichnen, dass sich aus ihnen durch Schwefelsäure die Säure gasförmig scheiden lässt, und dass sie, mit salpetersaurem Silber im aufgelösten Zustande gemischt, einen weissen flockigen Niederschlag von salzsaurem Silber (Hornsilber) bilden, welches der Fall auch mit der reinen Salzsäure ist. Auch zeichnet sich die Salzsäure dadurch aus, dass sie verschiedene Metalle, als Spiessglanz, Wismuth, Arsenik, Eisen u. s. f., mit sich verflüchtigt. Die Bestandtheile der reinen Salzsäure sollen nach Davy das Chlorin (oxydirte Salzsäure) und Wasserstoff seyn. Die gasförmige Salzsäure soll noch $\frac{1}{4}$ Wasser enthalten.

§. 247.

Prüfung der Salzsäure auf mögliche Verunreinigungen.

Als mögliche Verunreinigungen der Salzsäure lassen sich folgende ansehen: 1) Die durch Eisen, wenn die Salzsäure durch Eisenvitriol aus dem Kochsalze geschieden worden ist, wie dies gewöhnlich mit der, welche die Laboranten verkaufen, der Fall ist; 2) die durch Schwefelsäure, wenn die Destillation bey überschüssig zugesetzter Schwefelsäure zu weit fortgesetzt worden war; 3) durch schwefelsaures Natron, wenn ein Theil der Mischung während der Destillation durch zu starkes Feuer übergestiegen ist; 4) durch brennliche Stoffe, wenn das Lutum, Kork oder Papier in die Säure gefallen ist.

Die erste Verunreinigung, die durch Eisen, giebt schon die safrangelbe Farbe zu erkennen, so wie der durch Zusatz von blausaurem Eisenkali (Blutlaugensalz) Statt findende, häufige, blaue Niederschlag dieses ganz ausser Zweifel setzt.

Die zweyte Verunreinigung, die durch Schwefelsäure, läßt sich folgender Maaßen bestimmen: Man verdünne etwas der zu prüfenden Säure mit 6 Mahl so viel destillirtem Wasser, und setze etwas einer Auflösung von salzsaurem Baryt hinzu; erfolgt dadurch ein starker weißer in Wasser unauflöslicher Niederschlag, der in diesem Falle schwefelsaures Baryt ist, und bleibt beym Verdunsten von etwas der Salzsäure nichts Salziges zurück, so ist die Verunreinigung durch Schwefelsäure dargethan.

Die dritte Verunreinigung, die durch schwefelsaures Natron, erfährt man, wenn beym Verdunsten von etwas der Säure in einer Glas- oder Porcellanschale ein salziger Rückstand bleibt.

Die vierte Verunreinigung, die durch brennliche Stoffe, ergiebt sich leicht aus dem starken Geruche und der dunklen Farbe eines auf oben angegebene Weise zu entdeckenden Eisengehalts. Ob aber eine concentrirt seyn sollende Säure schwächer ist, als sie seyn soll, dies giebt die nicht dampfende Eigenschaft und das geringere specifische Gewicht zu erkennen. Eine starke auf oben angeführte Art dargestellte Salzsäure muss wenigstens eine Eigenschwere von 1,140 — 1,150 besitzen.

Neunte Abtheilung.

Von den ſalzigen Stoffen.

(Salze. *Salia.*)

A.

Von den ſchwefelſauren Salzen.

(*Salia ſulphurica.*)

a) Vom ſchwefelſauren Kali.

(Doppelſalz. Vitriolweinſtein. Vitrioliſirter Weinſtein. Vitriolſaure Potaſche. Vitriolſaures Gewächslaugenſalz. Glaſer's Polychreſtſalz. Holſteiniſche Panacee. *Kali ſulphuricum. Arcanum duplicatum. Tartarus vitriolatus. Potaſſinum vitriolicum. Alkali vegetabile vitriolatum. Sal polychreſtum Glaſeri. Panacea holſatica.*)

§. 248.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Von der Bereitung des ſchwefelſauren Kali's gab zuerſt Oswald Croll 1634 genauere Nachricht, und benannte dieſes Salz *Specificum purgans Paracelſi*; erſt ſpäterhin wurde es unverdienter Weiſe nach Tachen, der die von Croll angeführte Bereitungsmethode weiter bekannt machte, *Tartarus vitriolatus fixus Tacheni* genannt. Er führte 2 Methoden, dieſes Salz zu bereiten, an: nach der einen, durch Sättigung des Potaſchenkali's mit Schwefelſäure, und nach der zweyten durch Zerlegung des Eiſenvitriols durch Potaſchenauflöſung und Verdunſten der von dem Eiſenoxyde abfiltrirten Flüſſigkeit.

M. ſ. Croll's *Baſilica chymica.* Lipſiae, 1654. 4. S. 179. 180. u. S. 243. 244; ferner *Tachen Hippocrat. chymic.* 1666. S. 54.

In der Mitte des 17ten Jahrhunderts lehrte Georg Buſſius, Leibarzt des Herzogs von Holſtein-Gottorp, den Rückſtand von der Bereitung des Scheidewaſſers zur Darſtellung eines eigenen Salzes zu benutzen, welches anfangs den Namen Holſteiniſche Panacee, ſpäterhin aber von Schröder und Minſicht den Namen *Arcanum duplicatum* erhielt.

M. ſ. hierüber Günther, Chriſtoph Schöllhammer's *Diſſertatio de nitro.* Amſtelodami, 1709. 8.

Um's Jahr 1718 zeigte Stahl die Uebereinſtimmung des *Arcani duplicati* mit dem *Tart. vitriolat.*, nachdem man dieſe beiden Salze bis dahin für von einander weſentlich verſchieden gehalten hatte.

M. ſ. hierüber deſſen S. *de arcani duplicati et tartari vitriolati genealogia* in ſ. *Opuſcul. phyſico-chemico-medic. Obſ.* VIII. S. 258—268.

Michael Alberti entdeckte das ſchwefelſaure Kali 1728 zuerſt in der Potaſche.

M. ſ. hierüber *Acta phyſ. medic. acad. curioſ.* II. *Obſ.* 140. p. 518. und v. Crell's neues chemiſches Archiv, I. 322.

Lowitz und Kirchhof machten 1796 auf ein unter dem Namen ſchwefelſaures Kali vorkommendes Salz aufmerkſam, welches ſich bey der Unterſuchung als eine Tripelverbindung von Kali, Zinkoxyd und Schwefelſäure zeigte; ein ſehr ſchädlicher Betrug, den auch früher ſchon 1793 Hermbſtädt kannte. Bucholz zeigte 1797 durch einen ſynthetiſchen Verſuch die Möglichkeit des Entſtehens einer ſolchen Tripelverbindung.

M. ſ. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 5. B. 2. Stück, S. 554.; ſ. ebendaſ. 4. B. 2. Stück, S. 110; ferner Hermbſtädt's Experimentalpharmacie, II. 1795. 8. S. 88.

§. 249.

Bereitungsart des schwefelsauren Kali.

Das schwefelsaure Kali (*Kali sulphuricum*) wird so häufig als Nebenprodukt bey verschiedenen pharmaceutisch - chemischen Arbeiten gewonnen, dafs der Apotheker nie veranlafst werden kann, es selbst zu bereiten. Bald erhält er es bey der Ausscheidung der Salpetersäure aus dem Salpeter durch Schwefelsäure als Rückstand (§. 191.); bald bey der Ausscheidung der Bittererde aus dem Bittersalze (§. 155.), und des Eisenoxyds aus dem reinen Eisenvitriol (§. 125.), durch Potaschenlauge, in welchen Fällen es in der Lauge aufgelöst bleibt; bald bey der Bereitung des Seignettsalzes aus weinsteinsaurem Kali, und schwefelsaurem Natron bey der ersten Krystallisation (§. 224.); bald als Rückstand beym Auslaugen der Potasche mit kaltem Wasser, und bey noch mehreren andern pharmaceutisch - chemischen Arbeiten; so dafs er blofs nöthig hat, entweder die Lauge in schicklichen Gefäfsen bis zum Krystallisirpunkte zu verdunsten, und durchs Abkühlen das Salz in Krystallen abzuscheiden, oder den Salzrückstand, welchen es enthält, in einer geringen Menge reinem siedenden Wasser aufzulösen, so dafs dadurch eine gesättigte Auflösung entsteht, die Auflösung noch heifs zu filtriren, und durchs Abkühlen zu krystallisiren. Sollte er nach der angezeigten Weise auf die angeführten Nebenprodukte weder Rücksicht nehmen können noch wollen, so kann er sich sehr leicht und sehr wohlfeilen Kaufs ein reines schwefelsaures Kali von chemischen Fabriken verschaffen; nur mufs er dafür sorgen, solches von keinem Scheidewasserbrenner zu kaufen, in welchem Falle das schwefelsaure Kali leicht zinkoxydhaltig seyn könnte, wenn es nämlich durchs Auslaugen des Rückstandes von der Destillation der Salpetersäure aus einem Gemische von gemeinem zinkoxydhaltigen Eisenvitriol und Salpeter, wie es der Fall gewöhnlich bey den Scheidewasser-

brennern ist, gewonnen worden wäre. Auf jeden Fall muss er sich aber auf die (§. 251.) angeführte Art von der völligen Abwesenheit des Zinkoxyds, und jedes Antheils eines andern schädlichen metallischen Stoffs bey seinem gekauften schwefelsauren Kali überhaupt zuvor überzeugen, ehe er Gebrauch davon macht.

§. 250.

Beschreibung der Eigenschaften des schwefelsauren Kali.

Das schwefelsaure Kali schiesst in kleinen Krystallen an, die im regelmäfsigen Zustande sechsseitige Säulen mit sechsseitigen Endspitzen vorstellen, bisweilen aber auch in Gestalt doppelter sechsseitiger Pyramiden, die mit Grundflächen zusammenstofsen, erscheinen, und unregelmäfsig krystallisirt eine zusammenhängende Salzrinde bilden, auf deren Oberfläche die vielseitigen Enden der Krystalle hervorragen. Es schmeckt bitterlich, bedarf zu seiner Auflösung 16 Theile Wasser mittlerer Temperatur und nur 4,120 Theile siedendes; enthält nach Bucholz in 100 Theilen 43,33 Theile Schwefelsäure und 55,66 Kali; ist luftbeständig; ohne Kohlenzusatz in der Glühhitze unveränderlich, und schmilzt erst in der Weifsglühhitze. Mit Kohle geglüht geht es, vermittelst der Desoxydation der Schwefelsäure durch die Kohle, in Schwefelkali mit Ueberschufs an Kali über. Mit Schwefelsäure übersetzt, entsteht das saure schwefelsaure Kali *). Uebrigens röthet eine Auflösung dieses Salzes weder das Lackmuspapier, noch braunt sie das Curcumapapier.

*) Das saure schwefelsaure Kali, welches man auf die §. 214. angeführte Weise zur Ausscheidung der krystallisirbaren Essigsäure aus dem essigsauren Bley benutzen kann, läfst sich aus dem Rückstande von der Bereitung der krystallisirbaren Essigsäure aus dem essigsauren Kali durch überschüssige Schwefelsäure, nach der oben angeführten Art, folgender Maafsen gewinnen: Man erhitze jenen Rückstand besagter Arbeit in der Retorte, worin er befindlich ist, im Sandbade, so dafs

§. 251.

Prüfung des ſchwefelſauren Kali auf mögliche Verunreinigungen.

Das ſchwefelſaure Kali dürfte wohl nur folgenden Verunreinigungen ausgeſetzt ſeyn: 1) der angeführten durch Zinkoxyd; 2) der durch Kupfer; 3) der durch Eiſen; und 4) der durch Alaunerde.

Die erſte Verunreinigung, die durch Zinkoxyd, läſst ſich entdecken: 1) aus der verſchiedenen Auflöslichkeit, da das zinkoxydhaltige ſchwefelſaure Kali leichter auflöslich als das reine ſchwefelſaure Kali iſt; 2) aus der verſchiedenen Form der Kryſtalle, da das mit Zinkoxyd verunreinigte Salz geſchobene vierſeitige doppelte Pyramiden bildet; 3) daraus, daſs, wenn man zu einer Auflöſung von etwas einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen Salzes in 12 Theilen ſiedendem Waſſer kohlenſtoffſaures Kali ſetzt, ein ſtarker weiſser Niederſchlag entſteht, der erhitzt gelb, erkaltet wieder weiſs erſcheint, und der mit dem achten Theile Kohlenpulver innigſt ge-

das Ganze eine flüſſige Maſſe bildet, ſetze, wenn dies nicht erfolgen ſollte, allmählig bis zur erfolgten Auflöſung etwas Waſſer hinzu, gieſse die Flüſſigkeit hierauf in eine porcellanene, oder von gut gearbeitetem Töpferzeuge verfertigte, wohlglaſurirte Schale zum Erkalten und Kryſtalliſiren aus. Findet dies noch nicht Statt, ſo verdunſte man die Flüſſigkeit etwas im Sandbade bis zum Kryſtalliſirpunkte. Die durchs Abkühlen erhaltenen Kryſtalle waſche man ſchnell mit kaltem Waſſer ab, trockne ſie auf ſauberem Flieſspapier, und verfahre mit der abgegoſſenen Flüſſigkeit wie vorhin, ſo lange ſich noch Kryſtalle ausſcheiden. Das ſämmtliche erhaltene Salz hebe man unter dem Namen ſaures ſchwefelſaures Kali (*Kali ſulphuricum acidum*) in einem ſaubern Glaſe wohl verwahrt auf.

Auch kann dieſes Salz nach Lowitz Vorſchrift dargeſtellt werden, wenn man 7 Theile Waſſer und 5 Theile concentrirte Schwefelſäure in einem hohen Kolben miſcht, und nun ſo ſchnell wie möglich 4 Theile gereinigte Potaſche zu der noch heiſsen Miſchung ſetzt; worauf ſich nach dem Erkalten das ſaure ſchwefelſaure Kali in groſsen Kryſtallen ausſcheidet. Die erhaltenen Kryſtalle, ſo wie auch die rückſtändige Lauge, behandle man wie oben angezeigt worden.

mengt, und in einem Retörtchen heftig nach der §. 128 angeführten Methode geglüht, metallisches Zink liefert.

Die zweyte Verunreinigung, die durch Kupfer, läfst sich auf die §. 54. angegebene Art, wenn man etwas davon zuvor in Wasser aufgelöft hat, entdecken.

Die dritte Verunreinigung, die durch Eisen, ergiebt sich aus einem blauen Niederschlage, welcher entsteht, wenn man zu einer Auflösung davon in Wasser etwas einer Auflösung von blausaurem Eisenkali hinzufügt.

Die vierte Verunreinigung endlich, die durch Alaunerde, giebt der schrumpfende alaunartige Geschmack, und vorzüglich der mit Aetzkalilauge entstehende Niederschlag, wenn er sich in der in Ueberschufs zugesetzten Aetzlauge völlig klar wieder auflöft, und getrocknet und geglühet nicht gelb erscheint, zu erkennen.

b) Vom schwefelsauren Natron.

(Glaubersalz. Glauber's Wundersalz. Schwefelsaures Mineralalkali. Schwefelsaures Mineralaugensalz. Vitriolisirte Soda. *Natron sulphuricum. Sal mirabile Glauberi. Alkali minerale sulphuricum* s. *vitriolicum. Soda vitriolica*, s. *vitriolata.*)

§. 252.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das schwefelsaure Natron entdeckte und beschrieb Rudolph Glauber 1658 zuerst, und nannte es Wundersalz (*Sal mirabile*), wovon spaterhin die Benennung Glauber's Wundersalz (*Sal mirabile Glauberi*) entstand. Er entdeckte dieses Salz bey Behandlung des Rückstandes von der Destillation der Salzsäure aus dem Kochsalze, vermittelst der Schwefelsäure.

M. s. hierüber dessen Abhandlung *de natura salium.* Amstelodam. 1658. 8. S. 495.

In der Folge war man bey dem vermehrten Gebrauche des Glauberſalzes vielfältig bemüht, andere und vortheilhaftere Verfahrungsarten, das Glauberſalz zu bereiten, auszumitteln. So ſchrieb bereits Neumann 1740 ein Verfahren vor, Glauberſalz aus einer Miſchung von Vitriol und Kochſalz, Alaun und Kochſalz, und aus andern Miſchungen von Kochſalz und ſchwefelſäurehaltigen Körpern durch Kryſtalliſation darzuſtellen. Conſtantin verſicherte 1751, daſs das Glauberſalz nur durch ſtarke Winterkälte aus einem in genugſamem Waſſer gelöſten Gemiſche von einem Theile Alaun und zwei Theilen Kochſalze darzuſtellen ſey, über welche Darſtellungsart des Glauberſalzes in der Folge von Gren und Göttling 1782, Hahnemann 1784, Wiegleb und Klaproth 1785, und mehreren Chemikern häufige Verſuche angeſtellt wurden, aus welchen ſich ergab: daſs allerdings Winterkälte zur Gewinnung des Glauberſalzes auf beſagte Weiſe nöthig ſey, und daſs das von Gren dazu angegebene Miſchungsverhältniſs des Alauns und Kochſalzes von 12 Theilen dieſes und 2 Theilen jenes das richtigere ſey.

Auch das von Neumann beſchriebene Verfahren, aus Eiſenvitriol und Kochſalz durch die Kryſtalliſation Glauberſalz zu gewinnen, wurde durch die vielſeitigen Verſuche Hahnemann's 1789, Lieblein's 1790, Wiegleb's 1793, und anderer Chemiker, mehr auf beſtimmtere Grundſätze zurückgeführt, und dabey ausgemittelt, daſs das Verfahren, welchem zu Folge 20 Theile Kochſalz und 30 Theile Eiſenvitriol in 60 Theilen ſiedendem Waſſer aufgelöſt, und die erhaltene Auflöſung der Froſtkälte ausgeſetzt, das beſſere ſey. Es ſondere ſich dabey zuerſt das Glauberſalz aus, und in der Mutterlauge bleibe ſalzſaures Eiſen zurück.

M. ſ. hierüber Neumann's *Praelectiones chemicae*, p. 417 — 421. Conſtantin in Crell's chemiſchem Journal, VI. S. 78., Gren in Crell's neueſten Entdeckungen in der Chemie, VII. 55. Göttling's chemiſche Verſuche über

den Salmiak, S. 75., und deſſen praktiſche Vortheile und Verbeſſerungen phyſ. chemiſch. Operationen, S. 41. Hahnemann im 5ten Th. von Demachy Laborant, S. 32., in der Anmerkung und ebendaſelbſt in der Vorrede zum 2ten Bande, Leipzig 1784. Wiegleb im 4ten Theile von Demachy's Laborant im Groſsen, S. 365. Klaproth in der Berliner Monathſchrift, 1785. S. 268.; ferner Hahnemann in v. Crell's chemiſchen Annalen, 1789. I. 205. Lieblein ebendaſelbſt, 1790. II. 406., und Wiegleb ebendaſelbſt, 1793. I. 204.

So ſehr ſich nun auch durch die angegebenen Verfahrungsarten die Mittel vermehrten, dieſes Salz zu bereiten, ſo würden dieſe doch in der Folge unzureichend geweſen ſeyn, die groſse Menge deſſelben zu liefern, welche deſſen auſserordentlich vermehrter Gebrauch heiſchte, wenn man nicht theils gleichzeitig, theils ſpäter andere Wege und Mittel gefunden hätte, ſolches in gröſseren Mengen herbeyzuſchaffen. Dieſe beſtanden theils in der auf die entdeckte gegenſeitige Zerlegungsfähigkeit des ſchwefelſauren Ammoniums und Kochſalzes ſich gründenden Bildung des Glauberſalzes und Salmiaks, wodurch das Glauberſalz auch als Nebenprodukt bey der Salmiakbereitung ſpäterhin auf eine Art gewonnen werden konnte, die noch berührt werden ſoll; theils und am vorzüglichſten in der entdekten Gegenwart des ſchon gebildeten Glauberſalzes in der Natur, beſonders in vielen Kochſalzſoolen, andern Mineralquellen, Gebirgslagern u. dergl.

So entdeckte ſchon Bouldouc der jüngere 1725 und 1729 das Glauberſalz in einer ſpaniſchen Quelle, und daſs es in der Dauphiné in Gruben aus der Erde auswittere. 1734 fand Friedrich Hoffmann auch das Glauberſalz als einen Beſtandtheil des Karlsbader Brunnens, welches auch ſpäterhin, 1790, Klaproth beſtätigte. Sahlberg entdeckte hierauf 1739 das Glauberſalz bey Umeå in Lappland in groſsen Mengen aus der Erde auswitternd, ſo daſs es jetzt daſelbſt in groſsen Mengen durchs Auslaugen der Erde gewonnen wird.

1762 machte Model die Entdeckung bekannt, dafs das Glauberſalz in Sibirien ganze Gegenden überziehe, welches ſpäterhin Pallas bey ſeinen Reiſen durch Rufsland beſtätigte. 1764 zeigte Delius, dafs das Salz, welches man aus der Salzſoole zu Friedrichshall bey Hildburghauſen erhalte, und welches unter dem Namen *Sal aperitivum Fridericianum* bekannt ſey, nichts anderes als Glauberſalz ſey. So wurde es nach und nach noch in vielen andern Salzſoolen, Seen und Bergen Deutſchlands, Frankreichs, Ungarns und Rufslands entdeckt und immer häufiger daraus ausgeſchieden. Wichtig beſonders für mehrere Salzwerke Deutſchlands war die von Baumé 1776 gemachte Entdeckung, dafs der Pfannenſtein mehrerer Salzſoolen Glauberſalz in grofsen Mengen enthalte; denn ſeit der Zeit benutzte man allmählig immer mehr und mehr dieſes Nebenprodukt beym Sieden des Kochſalzes und jetzt an mehreren Orten mit auſserordentlichem Vortheil auf Glauberſalz. So werden z. B. zu Schönebeck jährlich aus dem Pfannenſteine durchs Auslaugen deſſelben zur Sommerszeit mit kaltem Waſſer und Ausſetzen der dadurch erhaltenen geſättigten Salzlauge der Froſtkälte zur Winterszeit in einem grofsen Baſſin gegen 5 bis 6000 Centner Glauberſalz erhalten, die ſich in wenigen Tagen heraus kryſtalliſiren, und man verkauft es zu dem billigen Preiſe von 6 Rthlr. den Centner.

M. ſ. hierüber Bouldouc in den Abhandlungen d. kön. Akademie der Wiſſenſch. zu Paris, in v. Grell's neuem chemiſchen Archiv II. 168. III. 160.; ſ. Sahlberg in d. Abh. d. Wiſſ. zu Stockholm, in v. Grell's neuem chem. Archiv B. IV. S. 9.; ſ. Model's chymiſche Nebenſtunden, St. Petersburg 1762. 8. S. 162.; Delius vorläufige Nachricht vom *Sale aperitivo Fridericiano* oder eröffnenden Friedrichsſalze, Hildburghauſen 1767.; Baumé *chymie experimentale et raiſonnée à Paris*, B. III. S. 551—555.; und endlich Klaproth's chemiſche Unterſuchung der Mineralquelle zu Karlsbad, Berlin 1790.

§. 253.

Bereitungsarten des ſchwefelſauren Natrons.

Aus dem im vorhergehenden §. Geſagten ergiebt ſich, daſs man ſich das ſchwefelſaure Natron faſt überall zu einem billigen Preiſe anſchaffen könne, ohne nöthig zu haben, es ſelbſt zu bereiten. Inzwiſchen hat man dabey doch darauf zu ſehen, daſs es die erforderliche Reinheit beſitze, und daſs es, beſonders wenn man es von Salmiakfabriken bezieht, gehörig rein von anhängendem Salmiak und ſchwefelſaurem Ammonium ſey, keinen urinöſen Geruch beſitze und auch keine metalliſchen Stoffe enthalte, welches bey einem ſolchen Salze der Fall ſeyn kann, und welche Verunreinigungen auf die §. 255. angezeigte Art zu entdecken ſind.

Uebrigens kann man das Glauberſalz, welches man bey einigen pharmaceutiſch-chemiſchen Arbeiten als Nebenprodukt gewinnt, wie z. B. bey der Ausſcheidung der Bittererde §. 151. aus dem Bitterſalze durch kohlenſtoffſaures Natron, bey der Ausſcheidung der Boraxſäure aus dem Boraxe durch Schwefelſäure (§. 207.) und bey der Ausſcheidung der Salzſäure aus dem Kochſalze durch Schwefelſäure zum Theil auf die §. 249. angeführte Art durchs Auflöſen, Filtriren und Kryſtalliſiren gereinigt darſtellen. Zu bemerken iſt jedoch dabey noch: 1) daſs man dazu zur gröſsern Vortheilhaftigkeit das Feuer von einer andern Arbeit mit benutze, z. B. vom Brennen des Kalks, Gypſes, vom glühenden Schmelzen eines Stoffs, vom Verbrennen des Weinſteins u. dergl.; 2) daſs man der Auflöſung der Rückſtände von der Salzſäure- und Boraxſäurebereitung zur Sättigung der überſchüſſigen Schwefelſäure die gehörige Portion kohlenſtoffſaures Natron allmählig bis zur Neutraliſirung zuſetze.

§. 254.

Beschreibung der Eigenschaften des schwefelsauren Natrons.

Das schwefelsaure Natron kryſtallisirt in grosen ansehnlichen Kryſtallen, die ungefärbt und durchsichtig sind und plattgedrückte sechsseitige mit gestreiften Flächen und sechsseitigen Endpyramiden versehene Säulen vorstellen. Es schmeckt kühlend und bitterlich, ist in 3 Theilen Wasser mittlerer Temperatur und weniger als eben so viel, als es wiegt, siedendem Wasser auflöslich; zerfällt in trockner warmer Luft zu einem weisen Pulver, welches zerfallenes Glauberſalz (*Sal mirabile delapsum*) genannt wird, und verliert dabey etwas über die Hälfte Kryſtallwasser. Mit Kohle geglüht, wird es in Schwefelnatron verwandelt. Nach Bucholz enthält es in 100 Theilen 20 Th. Natron, 23 Schwefelsäure und 57 Kryſtallwasser. Beym Erhitzen schmilzt es in seinem Kryſtallwasser, und wenn dieses verflüchtigt ist, geht es erst in der Weisglühhitze in glühendes Schmelzen über, wobey jedoch die Verbindung zwischen der Säure und dem Natron nicht aufgehoben wird.

§. 255.

Prüfung des schwefelsauren Natrons auf mögliche Verfälschungen oder Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen, welchen das schwefelsaure Natron ausgesetzt seyn kann, sind folgende: 1) die durch Eisen, vorzüglich dann, wenn es auf Salmiakfabriken gekauft, und auf diesen dadurch gewonnen worden ist, dass durch das aus den Knochen durch trockne Destillation oder aus gefaultem Harn durch gewöhnliche Destillation geschiedene Ammonium schwefelsaures Eisen (Eisenvitriol) zerlegt, dadurch schwefelsaures Ammonium gebildet, das Eisenoxyd abgeschieden, und durchs Vermischen des entstandenen schwefelsauren Ammoniums mit Kochsalz durch doppelte

Verwandtſchaft Glauberſalz und Salmiak gebildet und erſteres nicht gehörig gereinigt worden iſt; 2) die durch Kupferoxyd, auf die angeführte Weiſe entſtanden, wenn nämlich zur Bildung des ſchwefelſauren Ammoniums entweder kupferhaltiger Eiſenvitriol oder gar Kupfervitriol angewendet und die Reinigung des auf beſagte Art daraus gewonnenen Glauberſalzes ebenfalls nicht vollendet wurde; 3) die durch kochſalzſaure Salze; 4) die durch ein ammoniumhaltiges Salz, wenn es auf Salmiakfabriken auf beſagte Art bereitet und nicht gehörig gereinigt worden war; 5) die durch anhängenden Harnſtoff, welche üble Beſchaffenheit es haben kann, wenn es von ſolchen Salmiakfabriken herſtammt, auf welchen das zur Bildung des Salmiaks nöthige ſchwefelſaure Ammonium mit Harngeiſt bereitet und das dabey gewonnene Glauberſalz nicht gehörig gereinigt worden iſt; 6) die durch Bitterſalz, wenn die Salzſoole, aus welcher das Glauberſalz ausgeſchieden, auch bitterſalzhaltig war.

Die beiden erſten Verunreinigungen, die durch Eiſen- und Kupferoxyd, laſſen ſich auf die §. 251. angeführte Art darthun.

Die dritte Verunreinigung, die durch kochſalzſaure Salze, läſst ſich entdeken, wenn durchs Eintröpfeln einer Auflöſung von ſchwefelſaurem Silber in eine Auflöſung eines einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen Salzes in deſtillirtem Waſſer, ein weiſser, flockiger, geronnener Milch ähnlicher Niederſchlag entſteht.

Die vierte Verunreinigung, die durch ein ammoniumhaltiges Salz, giebt der ammonialiſche Geruch, welcher beym Reiben eines ſolchen Glauberſalzes mit Aetzkalk oder Aetzkali entſteht, zu erkennen.

Die fünfte Verunreinigung, die durch Harnſtoff, läſst ſchon der alleinige Geruch ſchlieſsen.

Die ſechste Verunreinigung, die durch Bitterſalz, lehrt der eigenthümliche, nach der Gröſse der Verunrei-

nigung mehr oder weniger bittere Geſchmack, noch mehr aber der weiſse Niederſchlag, welcher entſteht, wenn man zur Auflöſung eines ſolchen Glauberſalzes in Waſſer eine Auflöſung von Aetzkalilauge tröpfelt.

c) Von der ſchwefelſauren Bittererde.

(Schwefelſaure Talkerde. Vitriolſaure Bittererde. Bitterſalz. Engliſches Bitterſalz. Saidſchützer Salz. Seidlitzer Salz. Ebshamer Salz. *Magneſia ſulphurica. Taleum ſulphuricum. Magneſia vitriolata. Sal amarum. Sal amarum anglicum. Sal ſaidſchützenſe. Sal ſeidlitzenſe. Sal ebshamenſe.*)

§. 256.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Der erſte Erfinder der ſchwefelſauren Bittererde war um das Jahr 1695 der Engländer Nehemias Grew. Er ſchied dieſes Salz zuerſt aus dem Waſſer des Brunnens zu Ebsham durchs Verdunſten, und es erhielt davon den Namen *Sal ebshamenſe.*

M. ſ. hierüber d. Schrift *de ſalis cathartici in aquis ebshamenſibus et aliis contenti natura et uſu.* Londini 1695.

Späterhin wurde das engliſche Bitterſalz als ein Beſtandtheil mehrerer Quellen Englands entdeckt, und 1710 machte Hoyle, ebenfalls ein Engländer, die wichtige Entdeckung, daſs ſich aus der Mutterlauge des auf Kochſalz (Meerſalz, *Sal marinum*) benutzten Meerwaſſers, theils ſchon gebildetes, theils durch doppelte Wahlverwandſchaft bey einem Zuſatz von Eiſenvitriol aus der darin befindlichen ſalzſauren Bittererde ſich bildendes Bitterſalz ausſcheiden laſſe.

M. ſ. hierüber *Philoſoph. transact.* B. XXXII. u. v. Crell's chemiſches Archiv, B. II. S. 175.

In der Folge fand man allmählig das Bitterſalz und die ſalzſaure Bittererde auch als einen Beſtandtheil der Mutterlauge vieler deutſchen Salzquellen, und ſchied entweder das ſchon gebildete Bitterſalz durch bloſses Verdunſten, oder bildete es vorher aus der ſalzſauren Bittererde durch doppelte Verwandtſchaft durch Zuſatz von ſchwefelſaurem Eiſen, oder andern ſchwefelſaurehaltigen Salzen.

1717 lieſs Friedrich Hoffmann aus dem Seidlitzer Bitterwaſſer in Böhmen Bitterſalz (*Sal ſeidlitzenſe*) durchs Verdunſten ausſcheiden, deſſen Gebrauch ſpäterhin immer allgemeiner wurde, und nachdem man auch 1786 in der Nähe des Dorfes Saidſchütz noch eine an Bitterſalz reichere Quelle entdeckt hatte, ſo wurde an gedachtem Orte bald ſo viel Bitterſalz gewonnen, daſs es auch aufser Böhmen verkauft werden konnte, nachdem die Wirkſamkeit dieſes Salzes durch mehrere Aerzte war geprüft worden.

M. ſ. hierüber Hahnemann in Donald Monro's ch. pharm. Arzneymittellehre, B. I. S. 450.

In neuern Zeiten hat man auch das Bitterſalz in mehreren Gegenden Deutſchlands, der Schweiz und Ruſslands aus der Erde und aus bittererdehaltigen Felſenwänden auswittern ſehn.

§. 257.

Gewinnungsart der ſchwefelſauren Bittererde.

Die ſchwefelſaure Bittererde (*Magneſia ſulphurica*) wird jetzt auf die im vorigen §. angezeigte Art ſo häufig im Groſsen in Deutſchland und England gewonnen, daſs der Pharmaceut ſie ſich in gröſster Reinheit kaufen kann, und daher nicht nöthig hat, ſie ſelbſt zu bereiten, welches auch ohnehin nicht ausführbar ſeyn würde. Beym Einkauf hat er jedoch ſtets darauf zu ſehen, daſs ſie gehörig rein von Schmutz, unterge-

mischtem Glauberſalze, und anhängender ſalzſaurer Bittererde ſey, und auch keinen möglichen Hinterhalt von Kupfer- und Eiſenoxyd enthalte, wovon man ſich auf die §. 259. anzuzeigende Art überzeugen kann. Um ſie von anhängendem Schmutz zu reinigen, ſo reicht es hin, ſo viel Waſſer als man Bitterſalz reinigen will, in einem zinnernen Keſſel ſiedend zu machen, das zu reinigende Salz darin zu löſen, die Löſung heiſs zu filtriren, ſie zur Bildung kleiner Kryſtalle unter öfterem Bewegen mit einem ſaubern hölzernen Stäbchen oder Spatel in einem irdenen Geſchirr mit guter Glaſur erkalten zu laſſen, nach abgelaufener Salzlauge das Salz auf Flieſspapier gehörig zu trocknen, die rückſtändige Lauge zum Kryſtalliſirpunkte zu verdunſten, und zur Abſcheidung kleiner Kryſtalle wie vorhin zu verfahren u. ſ. w.

§. 258.

Beſchreibung der Eigenſchaften der ſchwefelſauren Bittererde.

Die ſchwefelſaure Bittererde ſchmeckt ſehr bitter, kryſtalliſirt bey einem ruhigen Erkalten aus einer warmen mäſsig geſättigten Auflöſung in regelmäſsigen, vierſeitigen Säulen, deren Enden zugeſchärft und deren Seiten ungeſtreift ſind; bey einem geſtörten Kryſtalliſiren einer warmen geſättigten Auflöſung aber erſcheint ſie in kleinen ſpieſsigen Kryſtallen, in welcher Form ſie im Handel vorkommt. Die Kryſtalle verlieren in warmer Luft mit der Zeit etwas Kryſtallwaſſer und verwittern dadurch; jedoch bey weitem nicht ſo ſchnell und leicht als das ſchwefelſaure Natron. Die ſchwefelſaure Bittererde enthält nach Bergmann 19 Theile Bittererde, 33 Theile Schwefelſäure und 48 Theile Waſſer. In 2 Theilen Waſſer mittlerer Temperatur und $\frac{3}{4}$ Th. ihres Gewichts ſiedendem Waſſer iſt ſie auflöslich. Durch die Glühhitze verliert ſie blos ihr Waſſer, ohne daſs durch dieſelbe die Verbindung der Säure und Erde aufgehoben wird. Durch feuerbeſtändige Alkalien

läfst fich im aufgelöften Zuftande die Erde daraus ausfcheiden; durch Ammonium aber nur unvollkommen, wobey fich im letztern Falle eine dreyfache Verbindung bildet.

§. 259.

Prüfung der fchwefelfauren Bittererde auf mögliche Verfälfchungen oder Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen oder Verfälfchungen der fchwefelfauren Bittererde können folgende feyn: 1) die durch Schmutz; 2) die durch beygemifchtes fchwefelfaures Natron, oder wohl gar gänzliche Unterfchiebung von in kleine Kryftallen verwandeltem Glauberfalze; 3) die durch anhängende falzfaure Bittererde; 4) und 5) die durch Kupferoxyd oder Eifenoxyd.

Die erfte Verunreinigung, die durch Schmutz, giebt fchon der blofse Augenfchein hinlänglich zu erkennen, oder auch der bey der Auflöfung derfelben im Waffer bleibende fchmutzige Rückftand.

Die zweyte Verunreinigung, die durch Glauberfalz, läfst fich theils fchon aus dem weniger bittern Gefchmack, theils aus der gröfsern Neigung in warmer Luft zu zerfallen fchliefsen, folgender Maafsen aber noch beftimmter erweifen: Man löfe 1 Theil des zu prüfenden Salzes in 8 Theilen Waffer auf, fetze alsdann zu der Auflöfung fo viel als fie beträgt, gutes Kalkwaffer. Erfolgt dadurch kein Niederfchlag, fo ift das angebliche Bitterfalz blofses Glauberfalz; erfolgt aber dadurch eine Trübung, und hat man gegründete Vermuthung, dafs dem Salze Glauberfalz beygemifcht fey, fo fetzt man der Auflöfung noch fo viel, als man Bitterfalz aufgelöft hat, reines Aetzkalk zu und läfst das Ganze gegen eine Stunde kochen, fondert hierauf die Flüffigkeit durchs Filter von der durch das Kalk abgefchiedenen Bittererde und dem gebildeten fchwefelfauren Kalk, und verdunftet fie zur Trockne. Bleibt nun dabey ein bedeutender fchwach bitterfalzig fchmeckender Rück-

ſtand neben noch etwas Gyps, ſo kann man auf die Beymiſchung von Glauberſalz ſchlieſſen, und dieſe auch dem Gewichte nach beſtimmen, wenn man es durchs Auflöſen in kaltem Waſſer vom Gyps geſondert hat.

Die dritte Verunreinigung, die durch ſalzſaure Bittererde, giebt ſchon der immer feuchte Zuſtand eines ſolchen Bitterſalzes zu erkennen, beſtimmter aber läſst ſie ſich darthun, wenn man einen Theil davon mit 4 Theilen abſolutem Alkohol ſchüttelt, die geiſtige Flüſſigkeit durch ein Filter vom unaufgelöſten Bitterſalze trennt, dieſelbe in einem Porcellanſchälchen zur Trockne verdunſtet und wenn dabey ein ſalziger Rückſtand bleibt, welcher an der Luft feucht wird und, mit einigen Tropfen Schwefelſäure übergoſſen, ſalzſaure Dämpfe ausſtöſst.

Die vierte und fünfte Verunreinigung läſst ſich auf die §. 251. angeführte Weiſe ausmitteln.

d) Vom ſchwefelſauren Silberoxyde.

(Silbervitriol. *Argentum oxydatum ſulphuricum. Argentum vitriolatum.*)

§. 260.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das ſchwefelſaure Silber ſcheint Kunkel ums Jahr 1700 entdeckt zu haben. Er wuſste es ſowohl durchs Auflöſen des Silbers in concentrirter Schwefelſäure, als auch durchs Niederſchlagen aus einer Auflöſung des Silbers in Salpeterſäure darzuſtellen, und kannte auch bereits mehrere ſeiner vorzüglichſten Eigenſchaften. Wer aber die beſſere Art, das ſchwefelſaure Silber durch doppelte Wahlverwandtſchaft darzuſtellen, zuerſt gekannt habe, läſst ſich nicht beſtimmt nachweiſen.

M. ſ. hierüber Joh. Kunkel von Löwenſtern *Laboratorium chymicum* etc. Hamburg und Leipzig 1716.

§. 261.

Beste Bereitungsart des schwefelsauren Silberoxyds.

Das schwefelsaure Silberoxyd (*Argentum sulphuricum oxydatum*), welches selten oder nie als Arzneymittel, sondern nur als ein Reagens auf die Gegenwart von Salzsäure und salzsauren Salzen, im Fall sich diese neben Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen in einer Flüssigkeit befinden, angewendet wird, wird folgender Maafsen am leichtesten und vortheilhaftesten gewonnen. Ein Theil reines salpetersaures Silber löse man in einem geräumigen Glase in 4 Theilen destillirtem Wasser mittlerer Temperatur auf, setze hierauf von einer Auflösung eines Theils schwefelsauren Natrons in 3 Theilen destillirtem Wasser so lange hinzu, als noch ein weisser krystallinischer Niederschlag entsteht, und stelle das Ganze einige Stunden ruhig hin, bis sich das ausgeschiedene schwefelsaure Silber völlig zu Boden gesetzt hat. Ist dieses vollkommen erfolgt, so giesse man die überstehende Flüssigkeit vom schwefelsauren Silber ab, wasche dieses 1 bis 2 Mahl mit 4 Theilen kaltem destillirten Wasser aus, bringe das schwefelsaure Silberoxyd auf ein Filter, presse und trockne es im Schatten zwischen Fliefspapier, gebe es hierauf schnell in ein mit Papier, zur Abhaltung der Lichtstrahlen, umwickeltes Glas und hebe es wohl verwahrt unter dem angeführten Namen auf. Die sämmtlichen vom schwefelsauren Silber abgegossenen Flüssigkeiten, die noch etwas schwefelsaures Silberoxyd enthalten, dunste man in einer porcellanenen oder silbernen Schale so weit und so oft ab, als sich noch kleinkörnige und pulverige Krystalle absondern, welche man nach gehörigem Abwaschen und Trocknen, wie vorhin angeführt worden ist, zu dem schon erhaltenen Präparate legen kann. Der Rückstand, oder die Mutterlauge enthält salpetersaures Natron mit einem Hinterhalte von schwefelsaurem Silber.

§. 262.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ſchwefelſauren Silbers.

Wenn die Auflöſungen von ſchwefelſaurem Natron und ſalpeterſaurem Silberoxyde in gehörigem Verhältniſſe mit einander gemiſcht werden, ſo entſteht eine Austauſchung der Beſtandtheile beider Salze: das Silberoxyd des ſalpeterſauren Silbers tritt mit der Schwefelſäure des ſchwefelſauren Natrons zum ſchwerauflöslichen ſchwefelſauren Silber zuſammen, während deſſen die Salpeterſäure des ſalpeterſauren Silbers ſich mit dem Natron des ſchwefelſauren Natrons zum leicht auflöslichen ſalpeterſauren Natron vereinigt. Die entgegengeſetzten Eigenſchaften beider Salze, rückſichtlich ihrer Auflöslichkeit im Waſſer, beſtimmen vorzüglich den günſtigen Erfolg der genauen Abſcheidung beider. Die nochmahlige Verdunſtung der Flüſſigkeit zur Abſonderung noch eines Antheils ſchwefelſauren Silberoxyds, und auch der immer bleibende Hinterhalt von ſchwefelſaurem Silber beym ſalpeterſauren Natron, haben ihren Grund in der nicht ganz fehlenden Auflöslichkeit deſſelben. Das Trocknen des ſchwefelſauren Silbers zwiſchen Papier und das Aufheben deſſelben in mit Papier umwundenen Gläſern iſt deshalb nöthig, damit das Sonnenlicht davon abgehalten werde, welches es unvollkommen zerlegt und ſchwärzt.

§. 263.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſchwefelſauren Silberoxyds.

Das ſchwefelſaure Silber ſchmeckt ſehr ſcharf und zuſammenziehend metalliſch. Es bedarf zur Auflöſung gegen 88 Theile heiſſes und gegen 100 Theile kaltes Waſſer; aus der heiſſen Auflöſung ſondert es ſich in Geſtalt kleiner Nadeln, auch bisweilen vierſeitiger Säulchen aus. Im Sonnenlichte wird das ſchwefelſaure Silber ſchwarz; beym ſchwachen Feuer ſchmilzt es, ohne

zerlegt zu werden; in der Glühhitze aber verliert es seine Säure und Sauerstoff und das Silber bleibt regulinisch zurück. In 100 Theilen enthält es 82,6 Silberoxyd und 17,14 Säure und Wasser. Durch Salzsäure und salzsaure Salze wird es zerlegt, indem sich das Silber mit der Salzsäure zum unauflöslichen salzsauren Silber verbunden ausscheidet.

§. 264.

Prüfung des schwefelsauren Silberoxyds auf mögliche Verunreinigungen.

Das schwefelsaure Silberoxyd dürfte wohl nie auf Verunreinigungen durch andere Stoffe zu prüfen seyn, wenn man es genau auf die angegebene Art bereitet hat, da eine Spur von möglicherweise anhängendem schwefelsauren oder salpetersauren Natron, welche höchstens dasselbe verunreinigen könnte, wohl keine bedeutend üble Folge in irgend einer Rücksicht nach sich ziehen könnte.

e) Vom gelben schwefelsauren Queckſilberoxyde mit Ueberschuſs an Oxyd.

(Mineralturpeth oder Queckſilberturpeth. Gelber Präcipitat. *Hydrargyrum oxydatum ſulphuricum flavum oxydo excedente. Turpethum minerale. Turpethum mercuriale. Mercurius praecipitatus flavus. Hydrargyrum ſubſulphuricum oxydatum.*)

§. 265.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Wer der Erfinder des Queckſilberturpeths gewesen sey, und in welchem Jahre diese Erfindung Statt fand, läſst sich beides nicht mit Gewiſsheit bestimmen; nur das läſst sich mit Sicherheit angeben, daſs es

in dem Zeitraume der Chemie vom 7ten bis zur Mitte des 17ten Jahrhunderts entdeckt worden ſey.

M. ſ. hierüber Bergmann's *hiſtoria chemiae medii aevi*, im IV. B. ſeiner *Opuſculor. phyſ. et chemic.* 1787. p. 138.

Um das Jahr 1700 verbeſſerte Kunkel die Bereitung dieſes Präparats, und zeigte, daſs zur Auflöſung des Queckſilbers dabey nur ſo viel Vitriolöl, als es wiege, nöthig ſey.

M. ſ. hierüber Joh. Kunkel v. Löwenſtern *Laboratorium chymicum* etc. Hamburg und Leipzig 1716.

In neuern Zeiten wurde erſt die Natur und Miſchung dieſes Präparats und die Theorie ſeiner Entſtehung beſtimmter durch Fourcroy, Braacamp und Sequeira-Oliva dargethan.

M. ſ. hierüber Fourcroy in d. *Annal. de Chim.* Tom. 10. p. 298.; ſ. Braacamp und Sequeira-Oliva a. a. Ort, Tom. IV. p. 120., und Berthollet *Statique chim.* II. p. 449.

§. 266.

Beſte Bereitungsart des gelben ſchwefelſauren Queckſilberoxyds mit Ueberſchuſs an Oxyd.

Um das gelbe ſchwefelſaure Queckſilberoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd (*Hydrargyrum oxydatum ſulphuricum flavum oxydo excedente*) zu bereiten, verfährt man am beſten wie folgt: Man gebe 2 Theile durch Deſtillation gereinigtes Queckſilber in einen Kolben mit niedrigem Halſe und von einem räumlichen Inhalte, der dem Doppelten der darin zu behandelnden Materien gleichkommt, übergieſse es mit $2\frac{1}{2}$ Theilen concentrirter Schwefelſäure von 1,850 Eigenſchwere, lutire einen Helm auf mit einem Luto aus Mehlkleiſter, Mehl und Gyps, ſetze ihn hierauf gehörig tief in ein Sandbad, jedoch ſo, daſs man noch bequem die Erſcheinungen in der Retorte wahrnehmen kann, und leite den Helmſchnabel in eine Vorlage, in welcher ſich

das Doppelte oder Dreyfache der angewendeten Schwefelsäure Wasser befindet, so dass der Schnabel sich der Oberfläche der Flüssigkeit nähert. Ist alles so zugerichtet, so gebe man behutsam bis zum Sieden der Masse zu verstärkendes Feuer, und erhalte das Ganze bey dieser, zuletzt allmählig noch etwas zu erhöhenden Temperatur so lange, bis der salzige Rückstand in der Retorte vollkommen trocken ist. Hierauf lasse man das Ganze etwas abkühlen, schütte alsdann 6 Pfund siedendes Wasser hinzu, bringe das Ganze zum Kochen, und erhalte es darin $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Das gelbe schwere Pulver lasse man sich nun durch Ruhe absondern, giesse die überstehende Flüssigkeit davon ab, setze aufs neue 4 Theile heisses Wasser auf den gelben Rückstand, lasse alles $\frac{1}{4}$ Stunde sieden und sondere wie vorhin die Flüssigkeit von dem schweren Pulver ab, das man nun auf ein sauberes Filter spült, zwischen Fliesspapier gegen das Licht verwahrt, trocknet und auch möglichst im Schatten aufbewahrt. Die von dem Präparate abgegossenen Flüssigkeiten enthalten noch schwefelsaures Queckfilber mit Ueberschuss an Säure. Aus diesem kann das Queckfilber, wenn man letzteres Salz nicht sonst benutzen will, durch Kupfer reguliniſch, oder durch Aetzkali als ein Oxyd ausgeschieden werden. Das vorgeschlagene Wasser enthält die sich gasförmig entwickelt habende schwefelige Säure gröſstentheils aufgelöst, und kann als flüssige schwefelige Säure benutzt werden.

§. 267.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des gelben schwefelsauren Queckfilberoxyds mit Ueberschuſs an Oxyd.

Der Vorgang bey der Bereitung des gelben schwefelsauren Queckfilberoxyds mit Ueberschuſs an Oxyd ist folgender: Wenn das Queckfilber mit der Schwefelsäure in dem angegebenen Verhältnisse und auf die angeführte Art erhitzt wird, so entzieht das Queckfilber allmählig

einem Theile der Schwefelſäure einen Antheil Sauerſtoff, und wird dadurch in vollkommenes oder, wie Thomſon will, in gelbes vollkommneres Oxyd verwandelt; die eines Antheils Sauerſtoffs beraubte Schwefelſäure nimmt Gasform an und entweicht in dieſem Zuſtande in die Vorlage, wo ſie gröſtentheils von dem vorgeſchlagenen Waſſer zur flüſſigen ſchwefeligen Säure aufgenommen und verdichtet wird, und das entſtandene Queckſilberoxyd verbindet ſich gleichzeitig mit dem andern Theile unveränderter Schwefelſäure zum ſchwefelſauren Queckſilberoxyde (*Hydrargyrum ſulphuricum oxydatum*). Wird dieſes auf die angezeigte Art mit ſiedendem Waſſer in Berührung geſetzt, ſo erfolgt durch letzteres eine Zerlegung deſſelben in zwey verſchiedene Salze: in ſchwefelſaures Queckſilberoxyd mit Ueberſchuſs an Säure (*Hydrargyrum ſulphuricum oxydatum acido excedente*) und in gelbes ſchwefelſaures Queckſilberoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd (*Hydrargyrum ſulphuricum oxydatum oxydo excedente*). Jenes bleibt im Waſſer aufgelöſt und dieſes fällt darin als ein unauflösliches Pulver zu Boden.

Das Aufbewahren und Trocknen des mehr benannten Präparats entfernt vom Lichte, iſt deshalb nöthig, damit es nicht durch den Sauerſtoff raubenden Einfluſs des Lichts grau oder ſchwarz werde.

§. 288.

Beſchreibung der Eigenſchaften des gelben ſchwefelſauren Queckſilberoxyds mit Ueberſchuſs an Oxyd.

Das gelbe ſchwefelſaure Queckſilberoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd hat bis jetzt noch nicht kryſtalliniſch dargeſtellt werden können. Es hat eine hell pomeranzengelbe Farbe, wird durch den Einfluſs des Sonnenlichts, beſonders im feuchten Zuſtande, grau oder ſchwarz, und iſt im Waſſer ſehr ſchwer auflöslich; bis zum Glühen erhitzt geht es zuerſt unter Entwickelung

von ſchwefeliger Säure in rothes Queckſilberoxyd über, welches beym fortgeſetzten Erhitzen ſeinen Sauerſtoff gasförmig fahren läſst, worauf das Queckſilber reguliniſch übergeht und nichts in der Retorte zurückbleibt. Seine Beſtandtheile ſind nach Bràacamp und Sequeira-Oliva 84,70 Queckſilberoxyd, 15,00 Schwefelſäure und 0,30 Waſſer.

§. 269.

Prüfung des gelben ſchwefelſauren Queckſilberoxyds mit Ueberſchuſs an Oxyd.

Das gelbe ſchwefelſaure Queckſilberoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd dürfte wohl nicht leicht einer Verfälſchung oder bedeutenden Verunreinigung unterworfen ſeyn; ſollte man es aber durch gelbe erdige oder metalliſche Stoffe verfälſcht halten, ſo wird ſich dieſes beym Glühen von etwas deſſelben in einem Gläschen oder Schmelztiegel im Freyen, wo die Queckſilberdünſte keinen Schaden thun können, entdecken laſſen, und dabey der verunreinigende Stoff als Rückſtand bleiben, da das reine Präparat völlig verflüchtigt wird.

f) Vom ſchwefelſauren Kupferoxyde mit Ueberſchuſs an Säure.

(Kupfervitriol. Blauer Vitriol. Cypriſcher Vitriol. Blauer Galitzenſtein. *Cuprum ſulphuricum oxydatum acido excedente. Vitriolum cupri. Vitriolum coeruleum. Vitriolum de Cypro ſ. veneris.*)

§. 270.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das ſchwefelſaure Kupferoxyd mit Ueberſchuſs an Säure (Kupfervitriol) ſcheint ſchon den Griechen und Römern bekannt geweſen zu ſeyn; wenigſtens kannte die

Hauptbeſtandtheile deſſelben ſchon Galenus, der in der letzten Hälfte des zweyten Jahrhunderts nach Chriſti Geburt lebte. Wahrſcheinlich wurden die Alten mit dieſem Präparate durch ſein Vorkommen in dem Cementwaſſer, eine in den Kupferbergwerken vorkommende Auflöſung des Kupfervitriols, zuerſt bekannt. Von der Inſel Cypern (jetzt Candia), auf welcher der Kupfervitriol zuerſt bereitet wurde, führt er den Namen *Vitriolum de Cypro*.

M. ſ. hierüber Bergmann *hiſtoria chemica* in *Opuſcul.* IV. p. 136. und Galeni *opera*, Tom. I—IV. Venet 1625. fol.

Jedoch wurde die Bereitung dieſes Salzes erſt in neuern Zeiten mehr vervollkommnet.

M. ſ. hierüber Chaptal's *Chimie appliquée aux arts*, Tom. IV. p. 108.; ſ. Trommsdorff in ſ. Journal der Pharmacie, B. 1. 2. St., und Prouſt im *Journal de Phyſique*, Tom. 59. p. 345.

§. 271.

Gewinnungsart des ſauren ſchwefelſauren Kupferoxyds.

Das ſchwefelſaure Kupferoxyd mit Ueberſchuſs an Säure (*Cuprum ſulphuricum oxydatum acido excedente*) wird im Groſsen fabrikmäſsig ſo häufig und billigen Preiſes bereitet, daſs der Pharmaceut nur ſehr ſelten veranlaſst werden dürfte, es ſelbſt zu bereiten. Es wird theils in der Natur in manchen Kupferbergwerken Deutſchlands, Ungarns und Schwedens in dem ſogenannten Cementwaſſer aufgelöſt gefunden und daraus durchs Verdunſten und Kryſtalliſiren geſchieden, theils aus geröſteten und durch Befeuchtung in der Luft verwitterten Kupferkieſen (natürliches Schwefelkupfer), oder eben ſo behandelten Kupferrohſteinen durchs Auslaugen und Kryſtalliſiren, theils durchs Schmelzen des Kupfers im Schwefel, Röſten und Verwittern deſſelben an der Luft und Auflöſen des dadurch gebildeten ſchwefelſauren Kupfers, Verdunſten und Kry-

ſtalliſiren der Auflöſung dargeſtellt. Es trifft ſich jedoch auch, daſs der Pharmaceut dieſes Präparat zufällig als Nebenprodukt bey andern Arbeiten gewinnt, z. B. bey der Ausſcheidung des Silbers vom Kupfer durch Auflöſung in Salpeterſäure, wie §. 36, und bey derſelben Arbeit durch Auflöſung in Schwefelſäure, wie §. 37. angeführt worden iſt. Nöthigen Falls kann auch auf die am letzten Orte angeführte Art aus Kupferfeile, Kupferſpänen und dergl. mit Beyhülfe des gereinigten Liquorrückſtandes ein reiner Kupfervitriol gewonnen werden.

§. 272.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſchwefelſauren Kupferoxyds mit Ueberſchuſs an Säure.

Das ſchwefelſaure Kupferoxyd mit Ueberſchuſs an Säure zeichnet ſich durch folgende Eigenſchaften aus: Es kryſtalliſirt in ſchön blauen, geſchobenen, parallelepipedaliſchen Kryſtallen, die 0,33 Säure, 0,32 Kupferoxyd und 0,35 Waſſer enthalten, von welchem letztern nach Prouſt der gröſste Theil mit dem Oxyde als Hydrat in demſelben enthalten iſt; es ſchmeckt herbe, ſäuerlich zuſammenziehend und ekelhaft; iſt an der Luft ziemlich beſtändig, in 4 Theilen Waſſer mittlerer Temperatur und weniger als halb ſo viel ſiedendem Waſſer auflöslich. Mäſsig erhitzt verliert es ſein Kryſtallwaſſer und erſcheint bläulich weifs, nach erfolgter Anfeuchtung aber erſcheint es wieder blau; in der Glühhitze aber verliert es ſeine Säure, und ſchwarzes Kupferoxyd bleibt zurück. Mit Ammonium im aufgelöſten Zuſtande in Berührung geſetzt, wird anfangs ein grünlicher Niederſchlag gefällt, der durch überſchüſſiges Ammonium wieder mit herrlich blauer Farbe aufgelöſt wird. Aus ſeiner Auflöſung wird das Kupfer durch Eiſen, Zinn und Zink reguliniſch abgeſchieden, und mit letzterem nach Bucholz bey einem gewiſſen Grade der Verdünnung der Auflöſung Meſſing gebildet.

§. 273.

§. 273.

Prüfung des ſchwefelſauren Kupferoxyds mit Ueberſchuſs an Säure auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen, denen das abgehandelte, im Handel vorkommende Salz ausgeſetzt iſt, ſind die durch Eiſenoxyd und Zinkoxyd. Zum äuſserlichen oder techniſchen Gebrauche können dieſe Beymiſchungen nicht ſchädlich werden, aber zum chemiſchen Gebrauche, oder zur Darſtellung des ammoniumhaltigen Kupferoxyds kann man ein ſolches Präparat nicht anwenden, ſondern man muſs ſich dazu des ſelbſt bereiteten bedienen. Von der Beymiſchung des Eiſenoxyds kann man ſich folgender Maaſsen überzeugen: Man löſe etwas davon in 6 bis 8 Theilen Waſſer auf, und tröpfle bis zum Ueberſchuſs Aetzammonium hinzu; bleibt dabey ein ſchwarzer, an der Luft gelblich werdender Niederſchlag, ſo iſt die Gegenwart des Eiſenoxyds bewieſen. Die Beymiſchung von Zinkoxyd läſst ſich aus Folgendem erkennen: Man zerſetze eine Auflöſung des einer ſolchen Verunreinigung verdächtigen Salzes mit Aetzkalilauge; trockne nach mehrmahligem Waſchen den Niederſchlag, reibe ihn mit dem vierten Theile Kohlenpulver an, und ſetze ihn in einem mit einem Ziegelſtück wohl bedeckten Schmelztiegel heftiger, an Weiſsglühhitze gränzender, Rothglühhitze aus; erfolgt dadurch ein erhitzt gelb und kalt weiſs ausſehender Anflug an den Deckel, welcher ekelhaft metalliſch ſchmeckt, ſo iſt die Gegenwart des Zinkoxyds dargethan; auch kann man auf die §. 128. angeführte Art das etwa beygemiſchte Zinkoxyd reguliniſch darſtellen.

g) Vom ammoniumhaltigen ſchwefelſauren Kupferoxyde.

(Kupferſalmiak. Kupfervitriolſalmiak. *Cuprum ammoniato-ſulphuricum* ſ. *Cuprum ammoniatum. Sal ammoniac. cupri. Cuprum ammoniato-vitriolatum.*)

§. 274.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Litteratur.

Die Zeit der Entdeckung und der Name des Entdeckers des ammoniumhaltigen ſchwefelſauren Kupferoxyds läſst ſich nicht mit Gewiſsheit darthun. Nur ſo viel läſst ſich darüber ſagen, daſs die Entdeckung deſſelben in die Zeit fällt zwiſchen 1757, in welchem Jahre Weiſsmann die Bereitung deſſelben zuerſt beſchrieb, und dem zweyten und dritten Jahrzehend des 18ten Jahrhunderts, in welchem Boerhaave vorzüglich wirkte, der eine Auflöſung des Kupfers im flüſſigen Ammonium als Arzneymittel anwendete.

Nach Jenes Vorſchrift ſollte 1 Theil Kupfervitriol in 3 Unzen Waſſer gelöſt ſo viel flüſſiges kohlenſtofffaures Ammonium, als zur Fällung und Wiederauflöſung des Kupferoxyds nöthig, hinzugegeben und das Ganze zur Trockne eingedickt werden.

M. ſ. hierüber Weiſsmann's Abhandlung in d. *Nov. act. natur. curioſor.* 1757. p. 276.

Das vorſtehende Verfahren, welches ſehr fehlerhaft iſt, indem dadurch das Ammonium beym Verdunſten ſchon wieder gröſstentheils verflüchtigt wird, wurde durch die Herausgeber der neuern *Pharmacopoea ſuecica* 1779 dahin verbeſſert, daſs die Auflöſung des Kupfervitriols in kohlenſtofffaurem Ammonium nicht verdunſtet, ſondern ſie zur Ausſcheidung des dreyfachen Salzes mit Alkohol vermiſcht werden ſollte. Dieſes Verfahren nahmen ſpäterhin Hagen, Hermbſtädt, Weſtrumb und Trommsdorff in ihre pharma-

ceutiſch - chemiſche Handbücher auf, und letztere beide ſuchten es noch dadurch etwas zu verbeſſern, daſs ſie die Auflöſung vor dem Verſetzen mit Alkohol, mehr oder weniger durchs Verdunſten zu concentriren vorſchrieben.

M. ſ. hierüber d. *Pharmacopoea ſuecica*, edit. II. 1779. Hagen's Lehrbuch der Apothekerkunſt, 4te Ausgabe, 2. Theil, 278. Hermbſtädt's *Experiment. pharmac.* II. 307. Weſtrumb's Handbuch der Apothekerkunſt, 6. Abth. S. 225. Trommsdorff's pharmaceut. Experimental - Chemie, 1796. 2. Abſchnitt, §. 71.

Die Herausgeber der 7ten Ausgabe der Edinburger Pharmacopöe glaubten, die bis dahin bekannten Vorſchriften zur Bereitung des ammoniumhaltigen ſchwefelſauren Kupferoxyds durch folgende zu verbeſſern. 2 Theile chemiſch reiner Kupfervitriol ſollten mit 3 Theilen trocknem unvollkommen kohlenſtoffſauren Ammonium durch etwas Waſſer befeuchtet ſo lange in einem gläſernen Mörſer, bis kein Aufbrauſen mehr erfolge, gerieben, und hierauf zwiſchen Löſchpapier geſchlagen, getrocknet werden. Ein Verfahren, das gewiſs nicht geeignet ſeyn kann, zu einem ſichern Reſultate zu führen; indem man nie wiſſen kann, ob man eine wahre dreyfache Verbindung des Ammoniums, Kupferoxyds und der Schwefelſäure habe.

M. ſ. hierüber Lewis allgemeines engliſches Dispenſatorium, III. 215.

1799 machte Acoluth ein Verfahren bekannt, dieſes Mittel zu bereiten, das wenig oder nichts mehr zu wünſchen übrig läſst.

Bucholz, der dieſes Verfahren 1807 prüfte, fand es völlig praktiſch und bis auf Weniges unverbeſſerlich. Zugleich entdeckte er bey den deshalb angeſtellten Verſuchen mehrere Eigenſchaften deſſelben.

M. ſ. hierüber Acoluth's Abhandl. in Trommsdorff's Journal für die Pharmacie 6ten Bandes 2. St. 1799. S. 75—77. und Bucholz Taſchenbuch f. Scheidekünſtler und Apotheker f. 1808. S. 85—115.

§. 275.

Beſte Bereitungsart des ammoniumhaltigen ſchwefelſauren Kupferoxyds.

Das beſte Verfahren, das ammoniumhaltige ſchwefelſaure Kupferoxyd (*Cuprum ammoniato-ſulphuricum oxydatum*) zu bereiten, dürfte folgendes ſeyn: In ein ſauberes Glas gebe man 1 Theil gepülvertes, von Zinkoxyd freyes ſchwefelſaures Kupferoxyd mit Ueberſchuſs an Säure (Kupfervitriol), ſetze hierauf allmählig unter öfterem Umſchütteln Aetzammoniumflüſſigkeit (*Liquor ammonii cauſtici*) bis zur Wiederauflöſung des anfangs niederfallenden Kupferoxyds hinzu, welcher Zweck durch 3½ Theile des letztern, wenn ſie nach der oben §. 178. gegebenen Vorſchrift bereitet worden iſt, erreicht ſeyn wird. Zu der erhaltenen Auflöſung, die, wenn ſie nicht klar iſt, vorher filtrirt werden muſs, ſetze man in einem Glaſe mit etwas weiter Mündung 8 Theile Weinalkohol mit der nöthigen Behutſamkeit, daſs beide Flüſſigkeiten unvermiſcht über einander ſtehen. Nach einem ruhigen Stehen von 12 Stunden wird man eine anſehnliche Menge ziemlich groſser, ½ bis 1 Zoll langer Kryſtalle von geſättigt himmelblauer Farbe ausgeſchieden finden, und man wird bey genauer Beobachtung bemerken, daſs ſie an der Gränze beider einander berührenden Flüſſigkeiten entſprangen. Wenn ſich dieſe nicht mehr vermehren, ſo bringe man beide Flüſſigkeiten in gröſsere Berührung mit einander; man wird finden, daſs ſich hierdurch noch eine anſehnliche Menge unſeres Präparats in klein kryſtalliniſcher Form ausſcheiden, und nur eine ſehr geringe Menge nebſt etwas ſchwefelſaurem Ammonium aufgelöſt bleiben wird, welche auch durch mehr Alko-

hol nicht abzuſondern iſt. Man trockne das erhaltene Produkt ſchnell zwiſchen ſauberem Löſchpapier, in trockner, aber nicht zu warmer Luft, und hebe es in ſauberen mit Glasſtöpſeln verſehenen Glasfläſchchen gegen Licht und warme Luft wohl verwahrt auf. Man wird von der angeführten Menge beynahe einen Theil ammoniumhaltiges ſchwefelſaures Kupferoxyd erhalten. Aus der geiſtigen Flüſſigkeit läſst ſich der Weingeiſt durch Deſtillation wieder gewinnen.

Verfährt man auf die angezeigte Weiſe mit kohlenſtoffſaurem Ammonium, ſo erhält man nach Bucholz ein Quadrupelſalz, das auſser den angezeigten Stoffen noch einen Antheil Kohlenſtoffſäure in ſeiner Miſchung hat, und dadurch einige andere Eigenſchaften als das erſtere beſitzt.

§. 276.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ammoniumhaltigen ſchwefelſauren Kupferoxyds.

Wenn Aetzammoniumflüſſigkeit allmählig zu dem ſchwefelſauren Kupferoxyde mit Ueberſchuſs an Säure geſetzt wird, ſo wird anfangs letzteres vollkommen zerlegt und Kupferoxyd mit einem Antheile von Schwefelſäure ausgeſchieden, bey fortgeſetztem Zuſatz von Ammonium aber letzteres wieder aufgelöſt, ſo daſs das Ganze nun eine dreyfache Verbindung von Kupferoxyd, Schwefelſäure und Ammonium bildet, in welcher das letztere ſehr vorwaltet. Wird dieſer Flüſſigkeit auf die angeführte Art und in dem angeführten Verhältniſſe Alkohol zugeſetzt, ſo entzieht dieſer der Auflöſung allmählig Feuchtigkeit, oder bildet vielmehr mit der Auflöſung allmählig ein immer ſtärkeres geiſtiges Gemiſch, ſo daſs die darin unauflösliche dreyfache Verbindung ſich auszuſcheiden genöthigt wird, und nun einen geringen Antheil freyes Ammonium enthält, wobey ſie ſich bey einem ruhigen und allmähligen Vermiſchen zu gröſsern regelmäſsiger gebildeten Maſſen vereinigt ausſchei-

det; da sie bey einem stürmischen oder schnellen Vermischen des Alkohols mit der ammoniumhaltigen schwefelsauren Kupferauflösung nur in kleinen pulverigen Krystallen sich ausscheidet. Durch Hülfe des aufgelöst gebliebenen Antheils Ammonium wird ein geringer Antheil der dreyfachen Verbindung in der geistigen Flüssigkeit aufgelöst gehalten, mit einem Antheile schwefelsaurem Ammonium, das nicht in die Mischung des dreyfachen Salzes eingegangen ist.

Das in Rede stehende Tripelsalz muss deshalb sorgfältiger vor der Luft aufbewahrt werden, weil es in freyer, besonders etwas warmer Luft leicht einen grossen Theil seines Ammoniums verliert, und dadurch eine unvollkommene Zerlegung erleidet.

§. 277.

Beschreibung der Eigenschaften des ammoniumhaltigen schwefelsauren Kupferoxyds.

Das ammoniumhaltige schwefelsaure Kupfer lässt sich durch ein ruhiges Krystallisiren auf die §. 276 angezeigte Art in ansehnlichen, den Salpeterkrystallen etwas ähnlichen Krystallen darstellen; bey einer stürmischen Ausscheidung aus der Auflösung hingegen nimmt es die Gestalt kleiner Spiesschen an, welche verschiedene Krystalle übrigens beiderseits, glänzend gesättigt himmelblau oder mehr lasurblau aussehen. Sie schmecken scharf ammonialisch und ekelhaft zusammenziehend metallisch; sie sind in $1\frac{1}{2}$ halb so viel kaltem Wasser als sie wiegen, auflöslich, und die Auflösung nimmt dabey einen Geruch von freyem Ammonium an. Durch einen grössern Zusatz von Wasser erleiden sie eine Zerlegung, indem eine höchst schwer auflösliche bläulich grüne Verbindung mit einem geringen Antheile von Ammonium und eine leicht auflösliche mit einem Ueberschuss von Ammonium entsteht; sie dunsten an freyer, besonders warmer Luft, Ammonium aus, und werden durch die-

fen Verluft an freyem Ammonium allmählig unauflöslich. Bey einem mäfsigen Erhitzen entweicht das Ammonium, und ein dunkel apfelgrüner Rückftand, fchwefelfaures Kupfer mit Ueberfchufs an Oxyd, bleibt zurück. Bey ftärkerer Hitze aber geht das Ammonium in Verbindung mit Schwefelfäure als fchwefelfaures Ammonium fort. Während deffen fchmilzt die Maffe fchäumend und als eine fchwarze ölartige Flüffigkeit fliefsend. Endlich entwickelt fich fchwefelige Säure und nach einem einige Minuten gedauerten Glühen bleiben 48 Procent braunes Kupferoxyd zurück, das noch einen geringen Antheil fchwefelfaures Kupferoxyd und Kupferoxydul mit Ueberfchufs an Oxyd enthält. In Waffer aufgelöft und mit Salzfäure allmählig in Berührung gefetzt, erfolgt nach Abfonderung der freyen Salzfäure ein blofs blauer Niederfchlag. Beym Verdunften der Auflöfung diefes Salzes erfolgt Entweichung des freyen Ammoniums, die bey der Siedhitze, mit Ausfcheidung von braunem Kupferoxyde und bey langfamem Verdunften mit der von blauer dreyfacher Verbindung mit einer geringen Menge Ammonium begleitet ift. Uebrigens ift diefes Salz ein fchönes und ficheres Reagens auf Arfenikgehalt, welchen es durch einen blofs grünen Niederfchlag in Flüffigkeiten darthut. Das mit kohlenftoffaurem Ammonium bereitete unterfcheidet fich von dem hier befchriebenen blofs durch feinen Gehalt an Kohlenftoffäure, geringere Auflöslichkeit und geringern Gehalt an Kupferoxyd.

§. 278.

Prüfung des ammoniumhaltigen fchwefelfauren Kupferoxyds auf mögliche Verunreinigungen.

Verunreinigungen oder unvollkommene Befchaffenheiten des Kupferammoniums laffen fich wohl nur zwey annehmen: 1) die, wenn es nicht wohl verwahrt, oder durch Verdunftung bereitet, fein freyes Ammonium

verloren hat; 2) die, wenn es durch bloſses Reiben des ſchwefelſauren Kupfers mit kohlenſtoffſaurem Ammonium iſt bereitet worden.

Die erſte giebt der Mangel der ſchön blauen Farbe, des ammonialiſchen Geruchs und der Auflöslichkeit in wenigem Waſſer, und die Gegenwart einer grünlichen und pulverigen Beſchaffenheit zu erkennen.

Die zweyte entdeckt der Mangel gehöriger kryſtalliniſcher Beſchaffenheit in Verbindung mit Aufbrauſen beym Vermiſchen mit Salzſäure oder Schwefelſäure.

h) Vom ſchwefelſauren Eiſenoxydule.

(Schwefelſaures Eiſen. Eiſenvitriol. Eiſenſalz. Grünes ſchwefelſaures Eiſen. *Ferrum ſulphuricum oxydulatum. Ferrum ſulphuricum. Vitriolum martis. Sal martis. Ferrum ſulphuricum viride.*)

§. 279.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das ſchwefelſaure Eiſenoxydul im unreinen Zuſtande (gemeiner grüner Vitriol) ſcheint ſchon den Alten bekannt geweſen zu ſeyn; doch läſst ſich nichts Beſtimmtes hierüber ausmitteln. Nur mit Gewiſsheit läſst ſich darthun, daſs man das grüne ſchwefelſaure Eiſen im dritten Jahrhundert nach Chriſti Geburt ſchon kannte, wahrſcheinlich dadurch, daſs man es in den Eiſengruben ſchon gebildet vorfand.

M. ſ. hierüber Bergmann *de primordiis chemiæ* in Vol. IV. ſeiner *Opuſcul. phyſic. chemic.* §. VI. p. 82.

Albert von Bollſtädt, der vorzüglich im Anfange des 13ten Jahrhunderts thätig war, kannte den grünen Vitriol beſtimmter, und aus einer Stelle ſeiner Werke erſieht man, daſs er damahls ſchon verſchiedene Namen hatte: *viride atramentum* und *vitriolum.*

M. ſ. hierüber deſſen Schrift *de rebus metallicis*, B. V. C. 2. S. 580—581.

Basilius Valentinus, der in der ersten Hälfte des 15ten Jahrhunderts sich auszeichnete, gedenkt nicht nur schon mehrerer existirender Vitriolsieder Tyrols, Ungarns und Deutschlands, sondern er beschreibt auch ganz deutlich das Verfahren, sich durch Auflösung des Eisens in verdünntem Vitriolöle ein reines schwefelsaures Eisen zu bereiten.

M. s. hierüber d. letztes Testament I. S. 22.; s. d. IV. Band von den Handgriffen u. s. f. S. 296. Vom Partikular *Martis* u. s. f. u. d. Offenbarung verborgener Handgriffe, S. 517.

§. 280.

Beste Bereitungsart des schwefelsauren Eisenoxyduls.

Das reine schwefelsaure Eisenoxydul (*Ferrum sulphuricum oxydulatum*) zum medicinischen Gebrauche darzustellen, verfährt man am besten wie folgt: In einen saubern gläsernen Kolben gebe man 2 Theile reines, von Kupfer freyes gefeiltes Eisen, übergiesse es mit 3 Theilen durch 12 Theile Wasser verdünnter concentrirter Schwefelsäure, und lasse alles ruhig stehen, bis man keine merkliche Einwirkung der Säure auf das Eisen mehr durch Entwickelung von Wasserstoffgas entdecken kann; hierauf setze man das Gefäss mit der Mischung noch 1 bis 2 Stunden auf warmen Sand, seihe alsdann die Auflösung durch ein sauberes Filter, verdunste das Flüssige in einem sauberen eisernen Kessel oder Pfanne bey gelinder Wärme bis zu dem Punkte, bey welchem etwas davon herausgenommen und abgekühlt kleine Krystalle fahren lässt, und stelle jetzt die Auflösung in einer sauberen irdenen Schale an einem kühlen Orte zum langsamen und ruhigen Erkalten hin. Die hierdurch binnen 24 bis 48 Stunden angeschossenen Krystalle gebe man, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen und abgetröpfelt ist, zum schnellen und vollkommenen Trocknen auf ein einige Mahle erneuertes Fliesspapier, trockne sie an einem luftigen Orte, und hebe sie schnell gegen den Zutritt der Luft in einem

sauberen, wohl zugebundenen Glase an einem kühlen Orte auf. Die von den ersten Kryställen abgegossene Flüssigkeit verdunste man so oft, und sondere das noch aufgelöste schwefelsaure Eisenoxydul durchs Kryställisiren auf gleiche Weise aus, als sich noch etwas davon ausscheiden läst.

Anstatt der Schwefelsäure kann man sich mit Vortheil bey dieser Arbeit des Liquor- oder Schwefeläther-rückstandes bedienen, und auf die angezeigte Art verfahren.

Das im Handel vorkommende schwefelsaure Eisenoxydul, welches nicht zum medicinischen und rein chemischen Gebrauche angewendet werden darf, weil es gröstentheils Zinkoxyd und Kupferoxyd in seiner Mischung hat, wird im Grosen auf eigenen Vitriolhütten dadurch gewonnen, dass die von einem Antheile Schwefel durchs Rösten befreyeten Schwefelkiese (Schwefeleisen) befeuchtet der Luft ausgesetzt werden, wodurch der Schwefel und das Eisen allmählig durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft und des Wassers gesäuert, in Eisenoxydul und Schwefelsäure verwandelt werden, und nun durchs Auslaugen mit Wasser, Verdunsten der Lauge und Abkühlen, in Kryställen dargestellt werden kann.

§. 281.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des reinen schwefelsauren Eisenoxyduls.

Was bey Auflösung des Eisens in Schwefelsäure die Auflösung und die dabey Statt findende Entwickelung von Wasserstoffgas bewirke, ist schon §. 18., so weit es der Stand der Wissenschaft erlaubt, erklärt worden. Was das vorgeschriebene schnelle und vollkommene Trocknen der entstandenen Kryställe zwischen Fliespapier, und das baldige Aufbewahren derselben in wohlverwahrten Gefäsen an kühlen Orten anbelangt, so sind

solche deshalb nothwendig, damit sie nicht an der Luft durch stärkere Oxydation eines Theils Eisenoxyduls rothgelb oder durch Verlust von Krystallwasser an der Oberfläche grünlich weiss, dadurch unansehnlich und von andererer Wirksamkeit werden, welches erstere der Fall leicht ist, wenn die Krystalle feucht, zu lange der Luft ausgesetzt bleiben, und das letzte, wenn die Luft, besonders erwärmt, freyen Zutritt hatte.

§. 282.

Beschreibung der Eigenschaften des schwefelsauren Eisenoxyduls.

Das schwefelsaure Eisenoxydul schiesst in schönen geschobenen rhomboidalen Säulen an, die durchsichtig sind, eine schmaragdgrüne, ins Bouteillengrüne ziehende Farbe haben, an der Luft auf der Oberfläche zu einem weissen Pulver zerfallen, und wenn sie lange der Luft ausgesetzt bleiben, auf der Oberfläche rothgelb und unansehnlich werden. Es schmeckt metallisch, zusammenziehend süfslich, und reagirt stark als Säure. In der Hitze verliert es anfangs sein Krystallwasser, verwandelt sich in eine weisse Masse, und wird alsdann bey einem stärkern durch Glühhitze bewirkten Feuersgrade beynahe vollkommen unter Entwickelung von Schwefelsäure, schwefeliger Säure und Sauerstoffgas zerlegt, so dafs blos Eisenoxyd mit einem Hinterhalte von Schwefelsäure (*Colcothar, Caput mortuum vitrioli*) zurückbleibt. Es bedarf nur 2 Theile kaltes und $\frac{3}{4}$ heifses Wasser zu seiner Auflösung, ja es zerfliefst sogar beym Erhitzen selbst in seinem eigenen Krystallwasser. Aus der Auflösung desselben sondert sich allmählig an der Luft ein gelbes pulverförmiges, neutrales schwefelsaures Eisenoxyd aus. In Weinalkohol ist es unauflöslich. Es enthält in 100 Theilen 23 Theile Eisenoxydul, 39 Theile Schwefelsäure, und 38 Theile Wasser. Alkalien schlagen daraus einen anfangs grün-

lich weifsen, bei einem gröfsern Zufatz von Kali dunklern, und bey einem einige Zeit daurenden Sieden fchwarz werdenden Niederfchlag nieder.

§. 283.

Prüfung des fchwefelfauren Eifenoxyduls auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälfchungen.

Die möglichen Verunreinigungen oder Verfälfchungen des fchwefelfauren Eifenoxyduls find gewöhnlich nur folgende: 1) die Verunreinigung durch einen röthlich gelben Ueberzug von fchwefelfäurehaltigem Eifenoxyd, und durch einen grünweifsen Befchlag oder Pulver; 2) die durch Unterfchiebung eines gemeinen fchwefelfauren Eifenoxyduls, in welchem Falle diefes Salz gewöhnlich Kupfer- und auch Zinkoxyd, wenn der Vitriol von Goslar herkommt, enthält.

Die erfte Art der Verunreinigungen giebt der Augenfchein zu erkennen; die zweyte, die durch gemeinen Eifenvitriol, läfst fich folgender Maafsen entdecken: Der Kupfergehalt, den in diefem Falle das fchwefelfaure Eifenoxydul gemeiniglich mehr oder weniger enthält, läfst fich theils fchon aus der blaulich grünen Befchaffenheit der Kryftalle errathen, ficher aber dadurch beftimmen, wenn man etwas davon in 4 Theilen Waffer auflöft und ein, einige Minuten oder länger hineingetauchter polirter Eifenftab mit einer Kupferrinde überzogen wird. Der mögliche Zinkgehalt eines folchen Salzes beftätigt fich folgender Maafsen: Man löfe einen Theil eines folchen Salzes in 12 Theilen Waffer auf, fchlage fämmtliches Oxyd durch kohlenftofffaures Kali nieder, wafche den Niederfchlag wohl mit Waffer aus, glühe ihn hierauf gelinde, vermifche ihn jetzt innigft mit dem vierten Theile Kohlenpulver, und erhitze das Ganze auf die §. 128. angegebene Weife. Ein hierdurch in dem Retortenhalfe auffteigender Anflug von metallifchem Zink oder weifsem Zinkoxyd wird die Gegenwart des Zinks nicht verkennen laffen.

i) Vom schwefelsauren Zinkoxyde.

(Zinkvitriol. Weisser Vitriol. Vitriolsaures Zink. Weisser Galitzenstein. Weisser Kupferrauch. *Zincum sulphuricum oxydatum. Vitriolum zinci. Vitriolum album. Zincum vitriolatum. Chalchantum album.*)

§. 284.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Dass das schwefelsaure Zinkoxyd bereits im vierzehnten Jahrhundert in Kärnthen aus schwefelhaltigem Zinke bereitet wurde, ist bekannt; allein bestimmt lässt sich weder der Erfinder, noch die Zeit der Erfindung angeben.

M. s. hierüber Basil. Valentinus chymische Schriften, S. 800., und Wiegleb's Uebersetzung von Bergmann's Schrift *de primordiis chemiae*, S. 220 in d. Note i., und am a. O. S. 169. Note k.

1574 wurde auch der weisse Vitriol im Rammelsberge bey Goslar aus Zinkerzen zu bereiten angefangen.

M. s. h. a. a. O. S. 169.

Theophrastus Paracelsus, der in der ersten Hälfte des 16ten Jahrhunderts lebte, behandelte schon den Zinkvitriol der Fabriken auf dem nassen Wege durchs Kochen im aufgelösten Zustande mit gekörntem Zink, um ihn dadurch gereinigt darzustellen, welcher gereinigte und krystallisirte Zinkvitriol lange den Namen *Gilla Paracelsi* führte und als Brechmittel gebraucht wurde.

M. s. hierüber dessen Schrift *de vitriolis*, in mehrern Ausgaben seiner sämmtlichen Schriften.

1735 entdeckte endlich Brandt in Schweden die wahre Natur des schwefelsauren Zinks und lehrte es auch künstlich aus Schwefelsäure und Zink zusammen-

ſetzen. Mit welchem Gegenſtande ſich zu gleicher Zeit auch Hellot in Frankreich beſchäftigte.

M. ſ. h. die Schriften der königl. Geſellſchaft zu Upſala im neuen chem. Archiv B. II. 299—309., und d. chemiſchen Abhandl. d. königl. Akad. d. Wiſſ. zu Paris 1735. im n. chem. Arch. B. IV. 128—134. 135—141.

Um den gemeinen im Handel vorkommenden Zinkvitriol von Kupfer und Eiſen gereinigt darzuſtellen, hat man in neuern Zeiten verſchiedene Methoden verſucht, unter welchen das ältere Verfahren von Paracelſus durchs Kochen des aufgelöſten ſchwefelſauren Zinkoxyds mit reguliniſchem Zink, das aber doch nicht fähig iſt, alles Eiſenoxydul auszuſcheiden, wenn gleich das Kupfer dadurch ausgeſchieden wird, immer noch das beſſere iſt.

M. ſ. hierüber Reuß *Dispenſatorium univerſ.* II. 1372.; ſ. Scherf's *Dispenſatorium Lippiacum* II. 217.

Endlich lehrte Schrader 1811 ein beſſeres Verfahren, das ſchwefelſaure Zink durchs Sieden mit etwas Salpeterſäure und Behandeln mit Aetzkali von jedem Hinterhalte von Eiſenoxyd zu befreyen, welches zum Theil bey dem §. 285. angeführten Verfahren, den Zinkvitriol gereinigt darzuſtellen, angeführt, und von Bucholz gröſstentheils richtig befunden worden iſt.

M. ſ. h. Bucholz Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker f. 1812. S. 182 u. f.

§. 285.

Beſte Verfahrungsarten, ein reines ſchwefelſaures Zinkoxyd zu bereiten.

Das ſchwefelſaure Zinkoxyd (*Zincum ſulphuricum oxydatum*), welches im Handel ſehr wohlfeilen Preiſes vorkommt, und das vorzüglich zu und bey Goslar aus den, Schwefel, Kupfer, Eiſenkies, Silber und Bley enthaltenden Zinkerzen durchs Röſten, Verwittern, Auslaugen der verwitterten Maſſen, Eindicken

der dadurch erhaltenen Salzlauge bis zu dem Punkte, bey welchem das Salz daraus kryſtalliſirt, Schmelzen der erhaltenen Kryſtalle für ſich und Umrühren der geſchmolzenen Salzmaſſe bis zum Erſtarren gewonnen und, in Form von groſsen Broden oder Zuckerhüten gebracht, verſchickt wird, iſt immer ſehr kupfer- und eiſenhaltig, ſo daſs es, auſser zu einigen techniſchen Zwecken, nicht wohl zum mediciniſchen und rein chemiſchen Gebrauche angewendet werden kann und dazu erſt gereinigt werden muſs. Man kann ſich dazu folgender zwey Verfahrungsarten bedienen:

a.

Erſte Verfahrungsart. 16 Theile gemeines käufliches ſchwefelſaures Zinkoxyd löſe man in 48 Theilen ſiedenden Waſſers in einem geräumigen Kolben auf, ſetze der Auflöſung zur Ausſcheidung des Kupferoxyds ein Theil Zinkmetall hinzu und laſſe das Ganze eine halbe Stunde ſieden; hierauf gebe man die Flüſſigkeit zur Abſonderung des Zinkmetalls des ausgeſchiedenen Kupfers und eines Antheils rothgelben Eiſenoxyds auf ein Filter, gebe die filtrirte Flüſſigkeit noch heiſs in das vorige Gefäſs zurück und verdunſte ſie ſo weit, bis das aufgelöſte ſchwefelſaure Zinkoxyd anfängt ſich auszuſcheiden. Jetzt ſetze man 1 Theil reine Salpeterſäure von 1,250 Eigenſchwere hinzu und laſſe das Ganze noch eine halbe Stunde oder ſo lange ſieden, bis die Auflöſung anfängt breyig zu werden. Iſt durch dieſes Verfahren das Eiſenoxydul, welches beym ſchwefelſauren Zinke war, vollkommen oxydirt worden, ſo ſetze man zur Auflöſung des ausgeſchiedenen Salzes wieder 64 Theile Waſſer hinzu, bringe das Gemiſch mit einem bis zwey Theilen reinem Zinkoxyde zum ſchwachen Sieden und erhalte es darin 1 Stunde lang; alsdann filtrire man es noch heiſs und verdünſte es, wenn es nöthig iſt, in einer porcellanenen Schale oder in dem vorigen Glasgefäſse bis zu dem Punkte, bey welchem etwas der er-

kalteten Flüſſigkeit Kryſtalle zeigt. Nun ſtelle man es zum ruhigen Erkalten wohlbedeckt in einer flachen irdenen oder gläſernen Schale einige Tage bey Seite, trockne die angeſchoſſenen Kryſtalle, nachdem man die Flüſſigkeit davon abgegoſſen hat, zwiſchen ſauberem Löſchpapier und hebe ſie in einem ſauberen Glaſe auf. Mit der rückſtändigen Flüſſigkeit verfahre man zur fernern Abſonderung des noch aufgelöſten Salzes, wie vorhin angeführt worden iſt, ſo lange als ſich noch Kryſtalle des ſchwefelſauren Zinkoxyds abſondern. Sollte etwa das ſchwefelſaure Zinkoxyd nicht gut bey gehörigem Verdunſten der Lauge kryſtalliſiren, ſo ſetze man der Flüſſigkeit den $\frac{1}{12}$ Theil des in Arbeit genommenen ſchwefelſauren Zinkoxyds Schwefelſäure hinzu, und verfahre übrigens wie vorhin, waſche aber die erhaltenen Kryſtalle jedes Mahl mit etwas kaltem Waſſer ſchnell ab.

β.

Zweyte Verfahrungsart. Man löſe 16 Theile gemeines käufliches ſchwefelſaures Zinkoxyd in der achtfachen Menge Waſſer auf, ſtelle die Auflöſung in einer irdenen flachen Schale, in welcher ſie nur 1 bis 2 Zoll hoch ſteht, an einem gegen Schmutz und Staub geſicherten Orte, an die Luft und laſſe ſie dieſer 4 bis 6 Monate ausgeſetzt, unter öfterem Bewegen der Auflöſung zur Erneuerung der Oberfläche derſelben, ſtehen. Wenn dadurch das Eiſenoxydul vollkommen in Oxyd verwandelt worden iſt, ſo ſetze man das Gefäſs auf warmen Sand und behandle es zur Abſcheidung mit einem Theile Zinkmetall, wie vorhin gemeldet, füge hierauf $\frac{1}{2}$ Theil Zinkoxyd zu der abfiltrirten Flüſſigkeit, und ſondere durch das vorhin angegebene Verfahren auch das Eiſenoxyd und endlich das eiſenoxyd- und kupferoxydfreye ſchwefelſaure Zinkoxyd aus.

Auch kann man, doch weniger vortheilhaft, ein von Kupferoxyd ganz und von Eiſenoxyd beynahe völlig rei-

reines schwefelsaures Zinkoxyd gewinnen, wenn man in durch 4 Theile Wasser verdünnter Schwefelsäure so viel Zinkmetall auflöst, als dieses auflösen kann, die Auflösung filtrirt und durchs Verdunsten und Abkühlen zum Krystallisiren befördert.

Noch lässt sich durchs Auflösen der Abgänge bey der Bereitung des Zinkoxyds (§. 147.) im Liquor- oder Schwefeläther-Rückstande, und übrigens gehöriges Behandeln und Kochen der Auflösung mit etwas Zinkoxyd, ein ziemlich reines schwefelsaures Zinkoxyd gewinnen.

§. 286.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey den oben angeführten beiden Verfahrungsarten, ein kupfer- und eisenfreyes schwefelsaures Zinkoxyd zu bereiten.

Wenn das unreine, käufliche, schwefelsaure Zinkoxyd im aufgelöften Zustande mit Zinkmetall in Berührung gesetzt wird, so findet eine Anziehung des Sauerstoffs des Kupferoxyds durch das Zinkmetall Statt, und das Kupfer wird metallisch abgeschieden, während dessen das oxydirte Zink von der Säure, welche das Kupferoxyd vorher aufgelöst hatte, aufgelöst wird. Zugleich wird auch ein Antheil vollkommenes Eisenoxyd durch das aufgelöst werdende Zinkmetall ausgeschieden. Durch den Zusatz von Salpetersäure zu der durchs Filter vom Kupfer und einem Antheil Eisenoxyd geschiedenen Auflösung, und gehöriges Erhitzen, wird das beym schwefelsauren Zinkoxyde noch befindliche Eisenoxydul vollkommen oxydirt, indem ein Antheil des Sauerstoffs der Salpetersäure sich damit verbindet, und die Sauerstoffärmere Salpetersäure als Salpetergas entweicht. Durch diese vollkommene Oxydation des Eisens wird seine Verwandtschaft zur Schwefelsäure so geschwächt, dass es nun sehr leicht durch das Zinkoxyd auf die angezeigte Art davon getrennt werden kann, welches der Fall bey dem bloßen Eisenoxydule nicht ist.

Wenn schwefelsaures Eisenoxydul im aufgelösten Zustande lange dem Zutritt der atmosphärischen Luft ausgesetzt ist, so wird das Eisenoxydul dadurch allmählig vollkommen oxydirt, dass es Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft anzieht, welcher Erfolg nun auch bey dem schwefelsauren Eisenoxydule, womit das schwefelsaure Zinkoxyd verunreinigt ist, Statt findet. Es erfolgt also dadurch nur sehr langsam das, was beym Sieden mit Salpetersäure bewirkt wird. Das Uebrige bey dieser zweyten Verfahrungsart, nämlich die Ausscheidung des Kupfers durch Zink, und des Eisenoxyds durch Zinkoxyd, erfolgt nach denselben vorhin angegebenen Grundsätzen.

Der Vorgang bey der Ausbildung des schwefelsauren Zinks durchs Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure, findet in dem §. 18. Gesagten seine Erklärung.

§. 287.

Beschreibung der Eigenschaften des schwefelsauren Zinkoxyds.

Das schwefelsaure Zinkoxyd kryställisirt in ungefärbten vierseitig säulenförmigen Kryställen, die vierseitig zugespitzt sind. Es hat einen herben, säuerlich zusammenziehenden Geschmack, ist in 2 bis 3 Theilen kaltem, und weit weniger heissem Wasser auflöslich; denn es zerfliesst schon in seinem eigenen Kryställwasser. In Alkohol ist es unauflöslich; an der Luft verwittert es nur wenig, und in starker Glühhitze verliert es seine Säure, die als Schwefelsäure, schwefelige Säure und Sauerstoffgas entweicht, wobey das Zinkoxyd zurückbleibt. Es enthält nach Kirwan in 100 Theilen 40 Theile Zinkoxyd, 20,5 Schwefelsäure, und 40 Theile Wasser. In einer hinreichenden Menge Aetzammoniumflüssigkeit wird anfangs ein weisser Niederschlag ausgeschieden, der alsdann wieder vollkommen aufgelöst wird. Aetzkali schlägt daraus einen weissen Niederschlag nieder.

§. 288.

Prüfung des ſchwefelſauren Zinkoxyds auf mögliche Verunreinigungen.

Das reine ſchwefelſaure Zinkoxyd iſt wohl nur der Verunreinigung durch gemeines, käufliches, oder doch nicht gehörig gereinigtes, und durch Auflöſen bloſs beſſer kryſtalliſirtes kupferoxyd- und eiſenoxydhaltiges ſchwefelſaures Zinkoxyd ausgeſetzt. Ob das eine oder das andere der Fall ſey, läſst ſich ſchon an der äuſsern Form und Farbe erkennen: das im Handel vorkommende gemeine hat die Form des Zuckers oder groſser Bruchſtücke, die aus lauter kleinen unkenntlich zuſammengefügten Kryſtällchen beſtehn, und entweder gelblich oder grünlich weiſs und undurchſichtig ſind; das durch bloſse Kryſtalliſation gereinigte hat zwar deutlichere Kryſtallform, iſt aber doch noch etwas gelblich oder blau grünlich gefärbt. Beſtimmter aber erfährt man, ob man ein kupferoxyd- oder eiſenoxydhaltiges ſchwefelſaures Zinkoxyd vor ſich hat, auf folgende Weiſe: Man löſe etwas eines ſolchen der Verunreinigung verdächtigen Salzes in 3 bis 4 Theilen Waſſer in einem Gläschen auf, ſtelle in ſolche Auflöſung ein blankes Stäbchen Eiſen, und laſſe es damit an einem etwas warmen Orte $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde in Berührung; war auch nur eine Spur Kupferoxyd zugegen, ſo wird ſich ſolche durch einen Ueberzug von Kupfer auf dem Eiſenſtäbchen zu erkennen geben. Man löſe abermahls etwas gedachten Salzes in 4 bis 6 Theilen Waſſer auf, und tröpfle einige Tropfen Galläpfeltinctur hinzu: erfolgt dadurch eine bläuliche oder violette Farbe der Miſchung, ſo iſt dieſes der Beweis von vielem gegenwärtigen Eiſenoxyde; erfolgt dieſes aber nicht, und findet erſt durch Zuſatz von Kali ein weiſser, ins Violette ziehender Niederſchlag Statt, ſo enthält das ſchwefelſaure Zinkoxyd nur eine Spur Eiſenoxyd. Auch auf folgende Weiſe läſst ſich die Gegenwart von etwas Eiſenoxyd bey unſerem Salze ent-

decken: Man gebe $\frac{1}{2}$ Unze Aetzammoniumflüſſigkeit in ein ſauberes Gläschen, zerreibe 5 bis 6 Gran des zu prüfenden Salzes zu einem feinen Pulver, und ſetze ſolches jener allmählig unter Umſchütteln hinzu; erfolgt dadurch eine vollkommen klare Auflöſung, ohne einen pulverigen Rückſtand, ſo iſt es als rein von Eiſenoxyd anzuſehen; gegentheils enthält es, wenn ein weiſslicher ins Gelbliche ziehender Rückſtand bleibt, Eiſenoxydul, und bey der Erſcheinung eines rothgelben oder gelbrothen, Eiſenoxyd. Zu bemerken iſt es aber, daſs ſich nur eine Spur von Eiſenoxyd nicht durch dieſe letzte Probe beym ſchwefelſauren Zinkoxyde entdecken laſſe.

B.

Von den ſalpeterſauren Salzen.

(Salia nitrica.)

a) Vom ſalpeterſauren Kali.

(Salpeter. *Kali nitricum. Nitrum.*)

§. 289.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Die Meinungen der Gelehrten über den fraglichen Gegenſtand, ob die Alten: Griechen, Römer, Aegypter und andere, in irgend einer Beziehung das ſalpeterſaure Kali gekannt haben, ſcheinen getheilt zu ſeyn. Da aber nicht nur bereits Geber oder Dſchafar der Araber, im 8ten Jahrhundert nach Chriſti Geburt, ſich des Salpeters zur Bereitung der Salpeterſäure und des Königswaſſers bedient hat, ſondern es auch ferner eine notoriſch bekannte Sache iſt, daſs der natür-

liche Salpeter in grofsen Mengen in verfchiedenen Gegenden Afiens, Afrika's und Europa's, befonders in Aegypten, Oftindien, Tibet, Italien, Ungarn und Spanien, fich auf der Oberfläche der Erde erzeugt; folglich leicht entdeckt und durch irgend einen oder den andern Zufall als ein befonderer Stoff unterfchieden werden konnte; und Chinefen fchon vor Ankunft der Europäer im 16ten Jahrhundert, nach dem Zeugniffe von Martini, den Salpeter und das fchreckliche Produkt daraus, das Schiefspulver, gekannt haben: fo ift es nicht unwahrfcheinlich, dafs, wenn auch die Griechen und Römer nicht, doch andere alte Nationen, als: die befonders in manchen wiffenfchaftlichen Dingen fehr erfahrenen Aegypter, Oftindier, Phönicier u. a., den Salpeter, wiewohl nur unvollkommen, feinen Eigenfchaften nach gekannt haben.

M. f. hierüber *Hiftoria Sinenfis*, f. das *Liber fornacum*. Cap. 9.

Das Vorfinden des falpeterfauren Kali im ausgebildeten Zuftande, an Felfen oder Bergen, veranlafste feine lateinifche Benennung *Sal petrae*, die im Deutfchen durch Zufammenziehung in Salpeter verwandelt wurde. Nach Einigen foll auch der Name *Nitrum* im 17ten Jahrhundert von *Natron* abgeleitet worden feyn, obfchon Roger Baco im 13. Jahrhundert den Salpeter unter dem Namen *Nitrum* gekannt zu haben fcheint.

M. f. hierüber Wiegleb's Ueberfetzung von Bergmann's *Primordiis Hiftoriae chemiae* S. 216, und in der Note e.

Wer zuerft auf den Gedanken gekommen fey, den Salpeter auf die Art zu erzeugen, wie er gegenwärtig künftlicher Weife auf Salpeterplantagen erzeugt wird, läfst fich nicht mit Gewifsheit beftimmen; nur fo viel läfst fich darüber fagen, dafs man lange vor Glauber, der 1656 diefe Kunft zu verbeffern bemühet war, fie kannte. Freylich wurde fie erft in neueften Zeiten zur gröfsern Vollkommenheit gebracht.

M. f. h. Simon, Kunst Salpeter zu machen *etc.* Dresden 1771; u. Kornette, königl. französische Instruction zum bessern Betrieb des Salpeterwesens, nebst einer Abhandlung vom Salpetererzeugen, als den 5ten Theil von Simon's Kunst Salpeter zu machen; mit Kupfern. Dresden 1781. 8.

1717 zeigte Lemery zuerst, dass der Salpeter aus Salpetersäure und Kali bestehe, und entdeckte auch den Salpeter als einen Bestandtheil der Säfte der Boragen und des Portulaks.

M. f. h. dessen chemische Abhandl. der franz. Akademie, B. IV. 712—755, in dem neuen chemischen Archiv B. I. 159—175.

1803 gab Lichtenberg ein Verfahren an, das salpetersaure Kali von dem letzten Antheile salzsauren Kali's, von welchem es durch blosses wiederholtes Krystallisiren nicht völlig geschieden werden kann, durch salpetersaures Silber zu reinigen, welches im folgenden §. angeführt worden ist.

M. f. h. Scherer's allgemeines Journal der Chemie, 10. Band S. 404.

§. 290.

Verfahrungsarten, das reine und reinste salpetersaure Kali darzustellen.

Das salpetersaure Kali (*Kali nitricum*) zu erzeugen, ist kein Gegenstand der pharmaceutischen Chemie, sondern dem Pharmaceuten liegt blos ob, dieses Salz zur grössten Reinheit zu bringen. Es wird theils in der Natur ohne alles Zuthun der Menschen hie und da in grossen Mengen auf der Oberfläche der Erde erzeugt, so dass es blos durchs Auflösen und Krystallisiren in reiner Krystallgestalt dargestellt zu werden bedarf, wie denn auf diese Art jährlich viele tausend Centner von den Engländern, und sonst auch Holländern, in Ostindien gewonnen und nach Europa gebracht werden; theils durch eigene Vorrichtungen auf sogenannten Salpeterplantagen: Anstalten, wo Schlamm, Moorerde,

Gaſſenkoth, Miſt, Harn, thieriſche Abgänge, Kalk, Seifenſiederaſche mit Lehm und Stroh, oder auch bloſs fetter Erde mit einander gemengt zu pyramidenförmigen Haufen oder Wänden u. dergl. aufgebaut und gegen Regen geſchützt einem ſtarken Luftzuge ausgeſetzt, mit Waſſer oder Miſtjauche öfters befeuchtet, nach mehreren Monaten, auch wohl erſt Jahresfriſt, wenn man durch Prüfung die Bildung einer hinreichenden Menge ſalpeterſauren Salzes findet, mit Waſſer ausgelaugt, die erhaltene Mutterlauge, die wenig ſalpeterſaures Kali, ſondern gröſstentheils nur ſalpeterſaures Kalk oder ſalpeterſaure Bittererde enthält, mit Aſchenlauge oder Potaſchenauflöſung zur Ausſcheidung des Kalks und der Bittererde und Verbindung der Salpeterſäure mit dem Kali vermiſcht und die helle ſalpeterhaltige Flüſſigkeit nach gehörigem Abſchäumen, Reinigen, Eindicken und Abkühlen zum Kryſtalliſiren gebracht wird.

Der auf die eine oder die andere Art gewonnene rohe Salpeter (*Nitrum crudum*, *Nitrum oſtindicum*) enthält immer noch mehr oder weniger anhängende fremde Stoffe; theils Färbendes der Mutterlauge, theils ſalzſaures Kali, theils etwas ihn feuchtendes ſalpeterſaures Kalk oder Bittererde, höchſt ſelten etwas ſchwefelſaures Kali. Um ihn von dieſen Verunreinigungen zu reinigen, verfahre man wie folgt: Man bringe 3 Theile reines Waſſer in einem zinnernen Keſſel zum Kochen, löſe 1 Theil rohen Salpeter darin auf, filtrire die Auflöſung noch heiſs durch ein Filter, ſtelle ſie zum Kryſtalliſiren an einen kühlen Ort 1 bis 2 Tage, und ſammle und trockne hierauf die erhaltenen Kryſtalle auf ſauberem Flieſspapier. Die von den Kryſtallen abgegoſſene Flüſſigkeit verdunſte man ſo weit, bis bey Herausnahme von etwas davon beym Erkalten ſich Kryſtalle ausſcheiden, ſtelle ſie abermahls zum Kryſtalliſiren bey Seite, verfahre mit den erhaltenen Kryſtallen wie vorhin, und ſetze das Verdampfen und Kryſtalliſiren der Lauge noch ſo lange fort, als noch Salpeter anſchieſst.

Die reinſten und weiſeſten Anſchüſſe hebe man als gereinigten Salpeter in Zuckergläſern wohl verwahrt, und mit gereinigtem ſalpeterſauren Kali oder gereinigten Salpeter (*Kali nitricum* ſ. *Nitrum depuratum*) bezeichnet auf. Die weniger reinen Anſchüſſe können wieder als roher Salpeter aufbewahrt, oder nochmahls auf gleiche Weiſe gereinigt werden. Sollten die Anſchüſſe der erſten, zweyten und dritten Kryſtalliſation ebenfalls noch nicht gehörig gereinigt ſeyn, ſo reinige man ſie ebenfalls nochmahls auf die angezeigte Weiſe. Sollte der zur Reinigung genommene Salpeter feucht, und ſolches durch ſalpeterſaures Kalk oder Bittererde bewirkt ſeyn, ſo ſetze man der heiſsen Auflöſung ſo lange behutſam tropfenweiſe eine Auflöſung von gereinigter Potaſche (*Oleum tartari per deliquium*) hinzu, als noch ein Niederſchlag erfolgt, und verfahre übrigens wie angezeigt worden iſt.

Auf die beſchriebene Art erhält man nun zwar ein zum medicinischen Gebrauche, und zu verſchiedenen pharmaceutiſchen Arbeiten hinreichend reines ſalpeterſaures Kali, jedoch eine chemiſch reine Salpeterſäure daraus zu bereiten, oder zu andern chemiſchen Behufen, iſt dieſer Salpeter noch nicht gereinigt genug; denn er enthält immer noch einen Antheil ſalzſaures Kali, und bisweilen auch ſchwefelſaures Kali. Um einen ſolchen vollkommen von beſagten Stoffen gereinigten Salpeter zu bereiten, verfahre man wie folgt: Man löſe auf die vorhin angezeigte Weiſe 1 Theil des durch zweymahlige Auflöſung und Kryſtalliſation gereinigten ſalpeterſauren Kali in 3 Theilen Waſſer auf, ſetze der heiſsen Auflöſung allmählig ſo lange eine Auflöſung von reinem ſalpeterſauren Silber hinzu, bis etwas der aus dem Keſſel herausgenommenen Flüſſigkeit mit der Silberauflöſung keine Trübung mehr bewirkt. Sollte etwas zu viel Silberauflöſung zur Auflöſung des ſalpeterſauren Kali geſetzt worden ſeyn, welches man durchs Vermiſchen einer kleinen filtrirten Portion derſelben mit eini-

gen Tropfen einer Auflöſung von reinem kohlenſtofffauren Kali und eine dadurch erfolgende Trübung gewahr wird, ſo ſetze man ſo lange von einer ſolchen Auflöſung zu der ganzen Auflöſung behutſam, als noch ein Niederſchlag entſteht, bringe nun die heiſse Auflöſung zum ſchnellen Durchlaufen auf ein Filter, und ſtelle ſie in irdenen, wohlglaſurirten Gefäſsen zum Abkühlen und Kryſtalliſiren bey Seite. Nach einigen Tagen ſondere man die ausgeſchiedenen Kryſtalle von der Flüſſigkeit, trockne ſie zwiſchen Flieſspapier, und verfahre mit der rückſtändigen Flüſſigkeit wie vorhin angegeben, ſo lange ſich noch reine Kryſtalle des ſalpeterſauren Kali ausſcheiden laſſen, die man ſämmtlich mit reinſtes ſalpeterſaures Kali (*Kali nitricum depuratiſſimum*) bezeichnet, wie ſchon angeführt worden, aufhebt.

Das ausgeſchiedene ſalzſaure Silberoxyd läſst ſich, wie oben §. 36. angeführt worden, zur Darſtellung des reinen Silbers benutzen. Sollte der behandelte Salpeter etwas ſchwefelſaures Kali in ſeiner Miſchung haben, und ſolcher zu irgend einem Behufe angewendet werden, wobey eine ſolche Beymiſchung ſchaden könnte, welche Beymiſchung man auf die §. 295. angezeigte Art entdecken kann, ſo tröpfele man zu der Auflöſung, aus welcher auf die angeführte Art die Salzſäure geſchieden, noch heiſs ſo lange eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Baryt, bis keine Trübung mehr erfolgt; ſetze, wenn überſchüſſig zugeſetztes ſalpeterſaures Baryt zugegen ſeyn ſollte, zur Zerſetzung deſſelben und Ausſcheidung des Baryts etwas einer Auflöſung von reinem kohlenſtofffauren Kali hinzu, bis dadurch keine Trübung mehr entſteht, und verfahre mit der Auflöſung wie ſchon angezeigt worden iſt.

§. 291.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darſtellung des reinen und reinſten ſalpeterſauren Kali.

Die Darſtellung des reinen oder gereinigten ſalpeterſauren Kali aus dem rohen, durch färbende Stoffe der Mutterlauge gefärbten und gröſstentheils durch ſalzſaures Kali und ſalpeterſaures Kalk und Bittererde verunreinigten Salpeter beruhet theils darauf, daſs das ſalpeterſaure Kali weit ſchwerer auflöslich iſt, als die beygemiſchten Stoffe, folglich ſich weit eher aus dem Auflöſungsmittel ausſcheidet als dieſe, ſo daſs bey einem wiederholten Auflöſen und Kryſtalliſiren allmählig ſelbſt das gefärbteſte ſalpeterſaure Kali entfärbt und bis auf eine Spur von fremden ſalzigen Stoffen getrennt wird; theils darauf, daſs durch das zugeſetzte kohlenſtofffaure Kali die beygemiſchten Salze, deren Baſis Kalk und Bittererde iſt, durch doppelte Verwandtſchaft zerlegt werden, wobey das Kali mit der Salpeterſäure zum ſalpeterſauren Kali, und die Kohlenſtoffſäure des Kali mit dem Kalk und der Bittererde ſich zur kohlenſtofffauren Bittererde und Kalk, die unauflöslich in der Flüſſigkeit zu Boden fallen, verbindet.

Die Darſtellung des reinſten ſalpeterſauren Kali beruhet in der Fähigkeit des ſalpeterſauren Silbers, ſeine Beſtandtheile gegen die des bey dem gewöhnlichen ſalpeterſauren Kali befindlichen ſalzſauren Kali auszutauſchen, wobey ſich das Silberoxyd mit der Salzſäure zum unauflöslichen ſalzſauren Silberoxyd und die Salpeterſäure mit dem Kali verbindet, und in der des ſalpeterſauren Baryts ſeine Beſtandtheile gegen die des beym ſalpeterſauren Kali befindlichen ſchwefelſauren Kali umzutauſchen, wobey ſich die Schwefelſäure des ſchwefelſauren Kali mit dem Baryt zum höchſt ſchwerauflöslichen ſchwefelſauren Baryt, und die Salpeterſäure des letztern mit dem Kali des ſchwefelſauren Kali zum ſalpeterſauren Kali vereinigt.

Die Abſonderung der bey Abſcheidung der Salzſäure oder Schwefelſäure überſchüſſig zugeſetzten, durch zugeſetztes reines kohlenſtoffſaures Kali, gründet ſich auf die Umtauſchung der Grundlagen der angeführten Stoffe, ſo daſs die Kohlenſtoffſäure an das Silber oder an das Baryt des ſalpeterſauren Silbers oder Baryts tritt, und damit eine unauflösliche Verbindung macht, während die Salpeterſäure beider Salze mit dem Kali Verbindung eingeht, u. ſ. f.

§. 292.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſalpeterſauren Kali.

Das ſalpeterſaure Kali kryſtallisirt in ungefärbten prismatiſchen, ſechsſeitigen Kryſtallen, deren Seitenflächen geſtreift ſind, und die ſechsflächige Endpyramiden haben; es beſitzt einen ſcharfen, bitterlich kühlenden Geſchmack, bedarf 7 Theile Waſſer mittlerer Temperatur, und nur etwas mehr als es wiegt ſiedendes Waſſer zur Auflöſung. Nach Kirwan enthält es 51,8 Kali, 44,0 Säure und 4,2 Waſſer in 100 Theilen. An der Luft iſt das ſalpeterſaure Kali unveränderlich; im Feuer ſchmilzt es noch etwas vor dem Glühen, und man kann es in dieſem Zuſtande durch Ausgieſsen auf ein Kupferblech in kleinen einzelnen Tropfen vermittelſt eines dazu ſchicklichen, mit einer kleinen Oeffnung verſehenen Gefäſses in die Form kleiner, platten, weiſsen undurchſichtigen Kügelchen, die man Salpeterkügelchen, Prunellenſalz (*Nitrum tabulatum*, *Sal* ſ. *Lapis prunellae*) nennt, bringen, die vom gemeinen reinen Salpeter wenig, oder nicht weſentlich verſchieden ſind, in welcher Abſicht dem ſchmelzenden Salpeter ſonſt auch $\frac{1}{30}$ Schwefel zugeſetzt wurde. Gieſst man den geſchmolzenen Salpeter in groſsen Maſſen aus, ſo führt das Produkt den Namen mineraliſcher Kryſtall (*Cryſtallus mineralis*).

Bis zum Glühen erhitzt, entwickelt sich aus ihm Sauerstoffgas, und bildet sich salpetrigsaures Kali, welches in einer noch höhern Temperatur eine noch stärkere Zerlegung erleidet, so dass sich, nebst Oxygengase, Stickstoffgas und oxydirtes Stickstoffgas entwickelt, und zuletzt Aetzkali zurückbleibt. Mit verbrennlichen oder oxygenationsfähigen Körpern in der Glühhitze in Berührung gesetzt, wird die Säure des Salpeters unter lebhaftem Verpuffen zerlegt und die brennlichen Körper oxydirt. Auf glühenden Kohlen verpufft es mit weisser Flamme.

§. 293.

Prüfung des salpetersauren Kali auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen des gereinigten salpetersauren Kali sind wohl nur die durch mehr oder weniger unreinen rohen Salpeter.

Die mehr oder weniger schmutzige Farbe, die feuchte Beschaffenheit, selbst kurz nach scharfem Trocknen, und anhängende Kryställe von salzsaurem Kali, geben eine solche Verunreinigung deutlich zu erkennen. Durch einen häufigen käseartigen Niederschlag, welchen salpetersaures Silber in einer Auflösung von einem der Prüfung unterworfenen salpetersauren Kali macht, lässt sich zwar auf die Gegenwart von salzsaurem Kali schliessen, aber deswegen darf man noch nicht ein sonst reines und weisses, wohl krystallisirtes zum medicinischen Gebrauche und sonst, wozu ein absolut reines nicht nöthig ist, taugliches salpetersaures Kali für schlecht erklären, weil solcher bey noch so oft wiederholtem Reinigen durch die Krystallisation dennoch einen Hinterhalt von salzsaurem Kali enthält. Um zu bestimmen, ob ein Salpeter, der zu einem bestimmten Zweck nach oben angegebenem Verfahren vollkommen rein seyn soll, von Salzsäure und Schwefelsäure rein sey, so darf man nur eine Auflösung desselben in 8 Theilen destillirtem Was-

ſer machen, ſolche in 2 Theile theilen, zu der einen einige Tropfen einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd, und zu der andern einige einer von ſalpeterſaurem Baryt tröpfeln; nicht Statt findende Niederſchläge werden für die völlige Reinheit des ſalpeterſauren Kali von jenen Stoffen ſprechen.

b) Vom ſalpeterſauren Natron.

(Rhomboidalſalpeter. Cubiſcher Salpeter. *Natrum nitricum. Nitrum rhomboidale. Nitrum cubicum.*)

§. 294.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Wer der Erfinder des ſalpeterſauren Natrons geweſen, und um welche Zeit es entdeckt ſey, läſst ſich nicht mit Gewiſsheit beſtimmen. Wahrſcheinlich iſt es, daſs du Hamel dieſes Salz 1736 erfunden habe, wenigſtens erhielt er es bey der Zerlegung des Kochſalzes durch viermahl wiederholtes Rectificiren ſtarker Salpeterſäure über daſſelbe, als Rückſtand. Sollte aber du Hamel nicht der wirkliche Entdecker ſeyn, ſo muſs doch die Erfindung kurz vorher gemacht worden ſeyn; da Boerhave den cubiſchen Salpeter in ſeinen 1732 erſchienenen *Elementis chemiae* noch nicht anführt. Auch war die Exiſtenz des dazu nöthigen Natrons, auf welches Hieron 1712 zuerſt aufmerkſam machte, noch ſo wenig bekannt, daſs es Boerhave ebenfalls noch nicht in jener Schrift anführt.

M. ſ. hierüber die chemiſchen Abhandlungen der königl. Akademie der Wiſſenſchaften zu Paris v. J. 1736, und Grell's neues chemiſches Archiv B. IV. 166—170.

Marggraf führt in ſeiner 1761 herausgegebenen Schrift nicht nur mehrere Eigenſchaften eines reinen cubiſchen Salpeters richtig an, ſondern er lehrte auch

aufser der von du Hamel angegebenen Verfahrungsart noch mehrere andere, dieſes Salz zu bereiten; ſo ſtellte er es ſchon durch doppelte Verwandtſchaft aus Glauberſalz und ſalpeterſaurem Kalk, ferner aus ſalpeterſaurem Silber und Kochſalz dar, und führte auch an, daſs ſich das ſalpeterſaure Natron in der Mutterlauge mehrerer Salpeterſiedereyen befinde, und daraus zuletzt anſchieſse.

M. ſ. hierüber Marggraf's chemiſche Schriften, 1ſter Theil 1761. S. 144—166.

In neuern Zeiten, nachdem man ſich ſehr wohlfeil reines Natron durch den Kauf verſchaffen konnte, hat man das ſalpeterſaure Natron durch unmittelbare Miſchung ſeiner Beſtandtheile bereitet; beſonders nachdem Trommsdorff 1795 mehrere nicht gelungene neue Verſuche veranſtaltet hatte, es vortheilhafter zu bereiten.

M. ſ. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 2. B. 2. St. S. 155—161.

§. 295.

Beſte Bereitungsart des ſalpeterſauren Natrons.

Das kürzeſte und bisher beſte Verfahren, ſich das ſalpeterſaure Natron (*Natrum nitricum*) zu bereiten, iſt folgendes: Eine beliebige Menge (1 Pfund) reines kohlenſtofffaures Natron löſe man in 3 Theilen ſiedendem Waſſer, in einer irdenen oder porcellanenen Schale auf, und tröpfele zu der heiſsen Auflöſung allmählig bis zur Sättigung reine Salpeterſäure unter fortwährendem Umrühren mit einer Glasröhre oder einem porcellanenen Spatel bis zur vollkommenen Sättigung des Natrons, oder bis zu dem Punkte, bey welchem das Gemiſch weder mehr aufbrauſt, noch das Lackmuspapier röthet, noch die Farbe des durch deſtillirten Eſſig gerötheten Lackmuspapiers wieder herſtellt. Das er-

ftere deutet auf einen Ueberfchufs von Säure, und diefe kann man durch behutfames Zutröpfeln von etwas einer Auflöfung von kohlenftofffaurem Natron bis zum befagten Punkte neutralifiren. Die fo erhaltene neutrale Flüffigkeit verdunfte man allmählig, nachdem man fie vorher, wenn es nöthig ift, durchs Filter abgeklärt hat, in dem vorigen Gefchirre bis zur Syrupsconfiftenz, oder bis zu dem Punkte, bey welchem fich aus etwas der in einem Schälchen abgekühlten Auflöfung Kryftalle ausfcheiden, bey gelindem Feuer ab, und ftelle alsdann die Auflöfung zum ruhigen Erkalten 2 bis 3 Tage an einen kühlen Ort, z. B. in den Keller u. dergl.; hierauf fondere man die Flüffigkeit von den Kryftallen ab, und wenn letztere gehörig abgetröpfelt find, fo trockne man fie zwifchen fauberem Fliefspapier, und hebe fie in einem, gegen die Luft wohlverwahrten Glafe, an einem trocknen Orte auf. Mit der abgegoffenen Salzflüffigkeit verfahre man noch fo lange auf gleiche Weife, als fich noch Kryftalle ausfcheiden, und hebe diefe nach gehörigem Trocknen auf die angezeigte Art auf.

§. 296.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des falpeterfauren Natrons.

Der Vorgang bey der Bereitung des falpeterfauren Natrons auf die angezeigte Weife ift folgender: Wenn die Salpeterfäure mit dem kohlenftofffauren Natron in Berührung kommt, fo tritt das Natron mit der Salpeterfäure zufammen, und die Kohlenftofffäure wird frey, entweicht gasförmig, und verurfacht das Aufbraufen, welches bey diefer Arbeit Statt findet. Durch allmähliges Verdunften und Abkühlen wird das gebildete Salz ausgefchieden. Das gelinde und nicht zu ftürmifche Verdunften ift hierbey deshalb nöthig, damit nicht während des Verdunftens die Auflöfung fich plötzlich zu fehr verdichte, und das falpeterfaure Natron fich in unförm-

lichen Kryſtallen ausſcheide. Aufgehoben muſs es deshalb an einem trocknen Orte in gut verwahrten Gläſern werden, weil es in feuchter Luft etwas zerflieſslich iſt.

§. 297.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſalpeterſauren Natrons.

Das ſalpeterſaure Natron kryſtalliſirt in geſchobenen Würfeln oder Rhomben; es ſchmeckt dem gemeinen Salpeter ähnlich, doch etwas weniger ſcharf. Es hat einigen Hang zum Feuchtwerden, löſet ſich in 2 Theilen Waſſer bey der mittleren Temperatur auf, und iſt auch in Alkohol nicht ganz unauflöslich. Nach Bergmann beſteht es aus 0,32 Natron, 0,43 Salpeterſäure und 0,25 Kryſtallwaſſer. Es erleidet in der Hitze die Veränderung wie das ſalpeterſaure Kali. Auf Kohlen verpufft es mit gelber Flamme.

§. 298.

Prüfung des ſalpeterſauren Natrons auf mögliche Verunreinigungen.

Mögliche Verunreinigungen des ſalpeterſauren Natrons können folgende ſeyn: 1) die durch Schwefelſäure und Salzſäure, wenn das dazu angewendete Natron etwas ſchwefelſaures oder ſalzſaures Natron enthielt. Die Gegenwart dieſer Säuren kann auf die §. 295. angeführte Weiſe dargethan werden; 2) die, wenn anſtatt ſalpeterſauren Natrons ſalpeterſaures Kali untergeſchoben wird. Ein ſolcher Betrug wird ſich leicht aus der Vergleichung der angeführten Eigenſchaften beider Salze entdecken laſſen.

c) Vom

c) Vom salpetersauren Baryt.

(Salpetersaure Schwererde. *Barytum nitricum. Terra ponderosa nitrica.*)

§. 299.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Litteratur.

Das salpetersaure Baryt nebst mehrern seiner Eigenschaften wurde nicht lange nach Entdeckung des Baryts 1775 ebenfalls durch Scheele entdeckt.

M. s. h. Scheele's Abhandlung vom Arsenik und dessen Säure, Nr. 20. in den schwed. Abhandlungen auf 1775; ingleichen die neuesten Entdeckungen in der Chemie Th. III. S. 143.; f. Scheele *opuscula chemica et physica.* Vol. II. oder die Uebersetzung davon S. 181.; und die Beschäftigungen der Berlinischen Gesellschaft naturforschender Freunde. Berlin 1779. 4. Band.

Die mehresten Kenntnisse, die wir vom salpetersauren Baryt besitzen, verdanken wir indessen seit ohngefähr 1796 Vauquelin.

M. s. hierüber die *Annales de chimie* Tom. XXI. p. 284. und Trommsdorff's Journal der Pharmacie B. V. St. 2. S. 216 u. f.; f. Fourcroy *Système des Connaissances chimiques* etc. Tom. III. p. 105 u. f. Brumaire an IX.

Bucholz lehrte 1809 das salpetersaure Baryt auf eine sehr vortheilhafte Art unter Anwendung des nach seiner 1803 mitgetheilten Angabe bereiteten Schwefelbaryts darstellen.

M. s. h. den Bucholz-Gren'schen Grundriss der Chemie 1. Th. 1809. S. 254. §. 420. und Gehlen's neues allgemeines Journal der Chemie 1. Bd. 1803. S. 510 u. f. und Bucholz Almanach für 1804. S. 106—129.

§. 300.

Beste Bereitungsart des salpetersauren Baryts.

Das salpetersaure Baryt (*Barytum nitricum*) läßt sich unter Anwendung des Schwefelbaryts am besten, wie folgt, darstellen: 8 Theile weifses feingepul-

vertes schwefelsaures Baryt (Schwerspath), 4 Theile salzsaures Natron (Kochsalz) und 1 Theil feines Kohlenpulver menge man sehr genau, bringe hierauf das Gemenge in einen geräumigen hessischen Schmelztiegel, der nur zur Hälfte, höchstens 2 Drittel, davon angefüllt wird, vermittelst eines gut ziehenden Windofens durch behutsam und allmählig verstärktes Feuer, damit der Tiegel nicht reisse, zum Fliessen, erhalte die Masse ohngefähr eine halbe Stunde, oder so lange, bis sie ruhig fliesst, unter öfterm doch schnell bewirkten Umrühren mit einem eisernen Spatel, damit dieser nicht angegriffen werde, darin; hierauf giesse man sie in einen etwas erwärmten eisernen Mörser, pülvere sie in demselben und bringe sie in einem schicklichen irdenen oder gläsernen Geschirre mit 3 Mahl so viel Wasser als sie beträgt, zum Sieden, mische zu der Auflösung unter beständigem Umrühren mit einer Glasröhre oder einem porcellanenen Spatel eine mit 3 Theilen Wasser verdünnte gute käufliche Salpetersäure so lange allmählig hinzu, als noch Hydrothionsäure entwickelt wird. Die durch dieses Verfahren gebildete Flüssigkeit lasse man noch einige Zeit zur Verjagung der aufgelösten Hydrothionsäure sieden, filtrire sie hierauf noch heiss durch ein dichtes sauberes Filter, in eine irdene wohl glasurirte Abrauchschale, stelle sie zum ruhigen Erkalten 24 Stunden an einen kühlen Ort und sammle nach abgegossener Flüssigkeit die Krystalle auf sauberm Fliespapier. Zur völligen Ausscheidung des noch aufgelösten salpetersauren Baryts verdunste man wiederholt die Auflösung bis zu dem Punkte, bey welchem etwas der abgekühlten Flüssigkeit Krystalle fahren lässt, und stelle sie zum Krystallisiren so oft auf die angezeigte Weise bey Seite, bis sich keine Krystalle von salpetersaurem Baryt mehr ausscheiden, sondern salzsaures Natron und salpetersaures Strontion sich auszuscheiden anfängt. Um die erhaltenen Krystalle des salpetersauren Baryts ganz rein zu gewinnen, löse man sie nochmahls in 4 bis 5 Theilen ko-

ebendem deſtillirten Waſſer auf, filtrire die Auflöſung nochmahls und ſcheide auf die ſchon angegebene Art, durch wiederholtes Verdunſten und Kryſtalliſiren, alles ſalpeterſaure Baryt aus.

§. 301.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey vorſtehender Bereitung des ſalpeterſauren Baryts.

Wenn ſchwefelſaures Baryt (Schwerſpath) mit Kohle einem hinreichend ſtarken Feuersgrade ausgeſetzt wird, ſo erfolgt durch die Kohle eine Desoxydation der Schwefelſäure des ſchwefelſauren Baryts, und es entſteht aus dem Schwefel und dem Baryt ein Schwefelbaryt, während ſich der Sauerſtoff der Schwefelſäure mit dem Kohlenſtoff zur Kohlenſtoffſäure oder zum Kohlenſtoffoxydgas, oder zur kohligen Säure verbindet. Eine ſolche Zerlegung des ſchwefelſauren Baryts erfordert jedoch eine ſehr ſtarke Hitze, und dennoch iſt die Zerlegung des ſchwefelſauren Baryts, wegen unvollkommener gegenſeitiger Berührung der Kohle und des ſchwefelſauren Baryts, (denn die Maſſe kommt bey dem Feuer, welches der Pharmaceut in ſeinen Schmelzöfen bewirken kann, nicht bis zum Schmelzen des Gemenges,) nur unvollſtändig und ein groſser Theil ſchwefelſaures Baryt entgeht der Zerlegung; wird aber zu dem zu behandelnden Gemenge aus ſchwefelſaurem Baryt und Kohle ein zureichender Antheil Kochſalz gemengt und damit erhitzt, ſo kommt die Maſſe bey einem geringern Feuersgrade, welcher durch die gewöhnlichen pharmaceutiſchen Oefen bewirkt werden kann, in Fluſs, und durch die dadurch erfolgende vollkommene gegenſeitige Berührung zwiſchen der Kohle und dem ſchwefelſauren Baryt erfolgt die Zerlegung der Schwefelſäure auf die angezeigte Art nicht nur vollkommen, ſondern auch ſchneller. Wenn der ſo gebildete Schwefelbaryt mit Waſſer in Berührung geſetzt wird, ſo erfolgt die gehöri-

gen Orts beym Schwefelkali angeführte und erklärte Veränderung des Schwefelbaryts in hydrothionsaures Schwefelbaryt; wird dieses mit der durch Wasser verdünnten Salpetersäure in Berührung gesetzt, so tritt die Salpetersäure an das Baryt des Schwefelbaryts und an das Strontion des Schwefelstrontions, welches aus einem Antheil schwefelsaurem Strontion, das im schwefelsauren Baryt befindlich ist und bisweilen auf 1 bis 2 Procent steigt, und auf dieselbe Art wie das Schwefelbaryt entstanden ist, zum salpetersauren Baryt und salpetersauren Strontion, und die gebildete Hydrothionsäure (Schwefelwasserstoff) entweicht gasförmig, während der Schwefel als ein weifses Pulver (Schwefelmilch) gefällt, und theils durchs Abfetzen, theils durchs Filter abgefchieden wird. Die filtrirte Flüfsigkeit enthält nun aufser einem geringen Antheil von Hydrothionsäure nichts als falpeterfaures Baryt, falpeterfaures Strontion und falzfaures Natron. Die grofse Verfchiedenheit in der Auflöslichkeit der genannten drey Salze, (denn das falpeterfaure Baryt bedarf 12 Theile, das falzfaure Natron nur 2 bis 3 Theile, und das falpeterfaure Strontion gar nur gleiche Theile kaltes Waffer zur Auflöfung,) ift der Grund, dafs alle drey Salze bey dem gehörig befolgten, befchriebenen Verfahren fehr leicht rein von einander können gefchieden werden. Die Verdünnung der Salpeterfäure vor der Anwendung zur Zerlegung des hydrothionfauren Schwefelbaryts ift deshalb nöthig, damit nicht durch die Salpeterfäure ein Theil Schwefel und Hydrothionfäure in Schwefelfäure verwandelt werde, die fich alsdann wieder mit einem Antheil Baryt zum fchwefelfauren Baryt vereinigen würde. Der Schmelztiegel zur Umwandlung des fchwefelfauren Baryts in Schwefelbaryt mufs deshalb geräumig feyn, damit die befonders anfangs gern fteigende Maffe nicht aus dem Tiegel laufe.

§. 302.

Von den Eigenschaften des salpetersauren Baryts.

Das salpetersaure Baryt krystallisirt in luftbeständigen ungefärbten, grösstentheils opaken Octaëdern von bitterlich scharfem Geschmack. Nach Vauquelin enthalten diese in 100 Theilen 50 Theile Baryt, 38 Theile Salpetersäure und 12 Theile Wasser. Zu seiner Auflösung bedarf es 12 Theile kaltes und 3 bis 4 Theile siedendes Wasser. In Weingeist ist es unauflöslich. Durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze wird es leicht zerlegt, indem das Baryt mit der Schwefelsäure unauflösliches schwefelsaures Baryt bildet. In der Glühhitze verprasselt es und hinterläßt unter Entwickelung von Sauerstoffgas reines Baryt; daher es sowohl als Reagens auf Schwefelsäure, als auch zur Gewinnung des reinen Baryts angewendet werden kann.

§. 303.

Prüfung des salpetersauren Baryts auf mögliche Verunreinigungen.

Das auf (§. 300.) angezeigte Art bereitete salpetersaure Baryt dürfte wohl nur der Verunreinigung durch salzsaures Natron und salpetersaures Strontion ausgesetzt seyn, wenn die letzten Krystallisationen desselben mit etwas salzsaurem Natron und salpetersaurem Strontion vermischt als reines salpetersaures Baryt aufgehoben würden. Die Verunreinigung durch salzsaures Natron würde sich leicht durch einen weissen flockigen Niederschlag, welcher in dem Falle erfolgt, wenn man etwas des Salzes in 12 Theilen Wasser auflöst und salpetersaures Silber hinzufügt, erkennen; die Verunreinigung durch salpetersaures Strontion aber würde nur dadurch sich schliessen lassen, wenn Papier, in jene Auflösung getaucht und getrocknet, mit mehr oder weniger karmoisinrother Flamme brennte.

d) Vom ſalpeterſauren Silberoxyde.

(Silberſalpeter. Geſchmolzenes ſalpeterſaures Silber. Höllenſtein. *Argentum nitricum oxydatum. Nitrum argenti. Argentum nitricum oxydatum fuſum. Lapis infernalis.*)

§. 304.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das kryſtalliſirte ſalpeterſaure Silber hat zwar ſchon Geber der Araber im achten Jahrhundert gekannt, ohne jedoch demſelben einen beſtimmten Namen beyzulegen. Erſt gegen das Ende des 16ten Jahrhunderts kannte Angelus Sila aus Vicenza das ſalpeterſaure Silberoxyd ſowohl im kryſtalliſirten als im geſchmolzenen Zuſtande, und nannte dieſes Höllenſtein und jenes *Magiſterium argenti* oder *cryſtalli Dianae*. Auch kannte er, unter mehrern Eigenſchaften dieſes Salzes, die: thieriſche Körper unauslöſchlich ſchwarz zu färben.

M. ſ. hierüber Geber *de inventione veritatis* Cap. 21.; ferner Angel. Sila *Opera, ſub titulo: Collectanea chymica curioſa*, p. 200.

In neuern Zeiten, 1808, war Bucholz bemühet, das Verfahren, den Höllenſtein zu bereiten, auf möglichſt beſtimmte Principien zu bringen, um dadurch dem nachtheiligen Umſtande zu begegnen, daſs der Höllenſtein meiſtentheils ſo verſchieden in Form und Miſchung ausfällt, als es die Arbeiter ſind, die ihn bereiten. Zugleich machte er auch eine Verfälſchungsart des Höllenſteins durch Salpeter, und das Verfahren, ſolche zu entdecken, bekannt.

M. ſ. h. Bucholz Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker für 1808. S. 33—52.

Prouſt hat ſpäterhin ſehr vieles zur nähern und genauern Kenntniſs der Miſchung und Eigenſchaften des ſalpeterſauren Silberoxyds beygetragen.

§. 305.

Beſte Bereitungsart des kryſtalliſirten und geſchmolzenen ſalpeterſauren Silberoxyds.

Das kryſtalliſirte ſalpeterſaure Silberoxyd (*Argentum nitricum oxydatum cryſtalliſatum*) wird am beſten folgender Maaſsen dargeſtellt: 1 Theil gefeiltes oder ſonſt fein zerſtücktes, nach der §. 36. angegebenen Methode bereitetes, reines Silber übergieſse man in einem geräumigen Glaſe mit 2 Theilen reiner Salpeterſäure von 1,200 bis 1,250 Eigenſchwere, ſtelle das Ganze zur gegenſeitigen Einwirkung der Stoffe an einen kühlen Ort; bemerkt man keine bedeutende Einwirkung der Flüſſigkeit auf das Silber durch ſich entwickelnde Salpetergasblaſen mehr, und iſt noch nicht alles Silber aufgelöſt, ſo ſuche man durchs Hinſtellen des Gemiſches auf warmen Sand die gegenſeitige Einwirkung zu verſtärken; erfolgt auch hierdurch keine Auflöſung mehr und iſt noch unaufgelöſtes Silber vorhanden, ſo gieſse man die Auflöſung von letzterm ab, und ſetze nach Maaſsgabe des Rückſtandes und der ſchon zur Auflöſung verwendeten Salpeterſäure noch ½ bis 1 Theil Salpeterſäure zum unaufgelöſten Silber, und verfahre damit zur Auflöſung, wie vorhin. Um eine möglichſt geſättigte Auflöſung zu erhalten, iſt es gut, daſs ſolche zuletzt noch mit etwas überſchüſſigem Silber einige Zeit in Berührung bleibe. Die auf vorſtehende Art gewonnene Auflöſung verdunſte man in einer gläſernen oder porcellanenen Abrauchſchale bey gemäſsigtem Feuer bis zur dünnen Syrupsconſiſtenz, oder bis zu dem Punkte, bey dem etwas der abgekühlten Flüſſigkeit Kryſtalle fahren läſst, ſtelle ſie hierauf zum Abkühlen und Kryſtalliſiren 24 Stunden bey Seite, ſondere die erhaltenen Kryſtalle durchs Abgie-

ſen und Abtröpfeln von der Auflöſung und trockne ſie zwiſchen ſauberm weiſsen Flieſspapier im Schatten. Die abgegoſſene Flüſſigkeit behandle man durchs Verdunſten und Kryſtalliſiren, wie angeführt worden iſt, ſo lange, als ſich noch Kryſtalle ausſcheiden laſſen. Sämmtliche erhaltene trockne Kryſtalle hebe man in mit ſchwarzem Papier umwickelten Gläſern gegen das Sonnenlicht ſorgfältig geſchützt auf. Die Trockenpapiere von dieſer Arbeit können mit deſtillirtem Waſſer ausgelaugt, die erhaltene Flüſſigkeit mit dem letzten bisweilen unkryſtalliſirbaren Rückſtande der Auflöſung des ſalpeterſauren Silberoxyds vermiſcht, das Silber daraus auf die §. 36. angegebene Art durch eine Kochſalzauflöſung zum ſalzſauren Silber niedergeſchlagen und aus dieſem gelegentlich reguliniſch ausgeſchieden werden.

Sollte man genöthigt ſeyn, ſich eines Silbers mit einem Hinterhalte von Kupfer, dergleichen das der feinen Silbermünzen und auch das durch Kupfer aus einer Auflöſung von Schwefelſäure geſchiedene ſelbſt dann iſt, wenn es mit Aetzammoniumflüſſigkeit digerirt worden war, zur Gewinnung des ſalpeterſauren Silbers bedienen zu müſſen, ſo verfährt man ganz nach dem ſo eben angegebenen Verfahren, und hat dabey nur noch darauf zu ſehn, die erhaltenen Kryſtalle des ſalpeterſauren Silbers durch ſchnelles Abſpühlen mit kaltem deſtillirten Waſſer und durch wiederholtes Einſchlagen in trockenes weiſses Flieſspapier von anhängendem ſalpeterſauren Kupferoxyde zu reinigen. Aus dem Rückſtande ſondert man auf die angegebene Weiſe das noch rückſtändige Silber aus. Sollte dieſes ſalpeterſaure Silber auch eine Spur von Kupferoxyd enthalten, ſo ſchadet dieſes doch nicht bey Anwendung deſſelben zum Höllenſtein.

Noch auf eine andere Art läſst ſich, falls man kein reines Silber vorräthig hätte und ſich ſchnell den Höllenſtein bereiten müſste, mit Anwendung des kupferhaltigen Silbers ein reines ſalpeterſaures Silberoxyd bereiten. Dieſer zu Folge verfahre man in einem ſolchen

Falle, wie folgt: Man löse auf die angeführte Art eine beliebige Menge etwas Kupfer enthaltendes Silber in guter gemeiner Salpeterfäure (doppelt Scheidewaſſer) auf die angeführte Art ſo auf, daſs die Flüſſigkeit möglichſt mit Silber geſättigt iſt; verdünne die Auflöſung mit 3 Theilen Waſſer, und trenne ſie von dem aus der Salzſäure der Salpeterſäure und einem Antheil Silber gebildeten ſalzſauren Silber, welches auf die ſchon angezeigte Art auf ſalzſaures Silber benutzt werden kann. Die eine Hälfte der filtrirten Auflöſung zerlege man durch Aetzkalilauge, waſche den erhaltenen Niederſchlag wohl mit deſtillirtem Waſſer aus, und ſetze, nachdem ſolcher von aller Salzigkeit befreyet worden iſt, die eine Hälfte deſſelben zu der kupferhaltigen Silberauflöſung im noch ganz feuchten Zuſtande hinzu. Iſt durch ein viertel- bis halbſtündiges Schütteln in einem Glaſe die grüngefärbte Auflöſung noch nicht waſſerklar, wenn man etwas davon abfiltrirt, ſo ſetze man noch etwas feuchtes kupferoxydhaltiges Silberoxyd hinzu, und ſchüttele das Gemenge wie vorhin, bis der Zeitpunkt eintritt, daſs alles Kupferoxyd aus der Auflöſung ausgeſchieden worden, welches nicht nur durch die völlig waſſerklare Beſchaffenheit, ſondern auch dadurch, daſs etwas der hellen filtrirten Flüſſigkeit mit Aetzammonium nicht blau erſcheint, zu erkennen iſt. Iſt dieſer Zeitpunkt eingetreten, ſo ſondere man das Flüſſige durch ein Filter vom Kupferoxyde ab, waſche letzteres nochmahls mit etwas deſtillirtem Waſſer aus, und verdunſte die klare Auflöſung zur Abſonderung des reinen ſalpeterſauren Silberoxyds, wie oben angeführt worden iſt.

Aus dem auf mehr erwähnte Weiſe gewonnenen ſalpeterſauren Silberoxyde läſst ſich nun das geſchmolzene ſalpeterſaure Silberoxyd (*Argentum nitricum fuſum*) oder Höllenſtein folgender Maaſsen darſtellen: Man nehme eine beliebige Menge ſalpeterſaures Silberoxyd und gebe es in einen Tiegel von feinem Silber oder Porcellan, ſetze den einen oder den andern zwiſchen ei-

Die letzte Darſtellung eines reinen ſalpeterſauren Silberoxyds durchs Behandeln der kupferhaltigen Silberauflöſung mit feuchtem kupferoxydhaltigen Silberoxyde, beruht darauf, daſs das Silberoxyd wegen näherer Verwandtſchaft zur Salpeterſäure als das Kupferoxyd, von der Säure aufgenommen und dagegen das Kupferoxyd ausgeſchieden wird. Das übrige bedarf keiner Erklärung.

Der Vorgang bey der Darſtellung des geſchmolzenen ſalpeterſauren Silberoxyds iſt folgender: Durch das Erhitzen wird erſt das Schmelzen der Salzmaſſe, dann das Verjagen eines Antheils Kryſtallwaſſers derſelben, und der freyen anhängenden Salpeterſäure bewirkt, die dabey in rothen Dämpfen entweicht, wodurch das ſalpeterſaure Silber nicht nur eine gröſsere Härte und Zuſammenhang beym Erkalten, als dieſes den Fall beym ſchnellen Schmelzen iſt, ſondern auch gröſsere Aetzbarkeit erhält. Ein bis zu dieſem Punkte erhitztes ſalpeterſaures Silber würde beym Ausgieſsen weiſs, bloſs unmerklich ins Grauliche ziehend ausſehen, und in dieſem Zuſtande würde es auch die gröſste Wirkſamkeit beſitzen; jedoch verlangt die Charlatanerie noch gröſstentheils, daſs ein guter Höllenſtein dunkelgrau ausſehe. Zu dieſem Ende wird der geſchmolzenen Maſſe entweder etwas Silberoxyd untergemengt, oder die Miſchung etwas länger erhitzt, wodurch ein Antheil ſalpeterſaures Silberoxyd zerlegt, die Salpeterſäure in Geſtalt rother Dämpfe davon verjagt, das Silberoxyd geſchieden, und mechaniſcher Weiſe mit der ſchmelzenden Maſſe vermengt wird, welche dadurch grau gefärbt erſcheint, beſonders wenn man beym Ausgieſsen der geſchmolzenen Maſſe in die Form dieſelbe wohl umrührt; ohne welche Vorſicht das Silberoxyd leicht zu Boden fallen, und die Maſſe wenig oder nicht färben würde.

§. 307.

Beſchreibung der Eigenſchaften des kryſtalliſirten und des geſchmolzenen ſalpeterſauren Silberoxyds.

Das ſalpeterſaure Silber kryſtalliſirt in weiſsen durchſichtigen vier-, auch ſechsſeitigen Tafeln; es ſchmeckt bitter, ſehr ätzend und metalliſch, und färbt die Haut, Haare, Federn, Nägel und andere thieriſche Stoffe unauslöſchlich ſchwarz. Im Sonnenlichte wird es allmählig ſchwarz. Es iſt in 2 Theilen kaltem Waſſer auflöslich. Salzſäure und ſalzſaure Salze bewirken in der Auflöſung dieſes Salzes einen weiſsen Niederſchlag von ſalzſaurem Silberoxyde (Hornſilber), das am Lichte auch ſchnell dunkel gefärbt wird. Im Feuer flieſst es leicht, und ſoll dabey nach Prouſt nur 1 Procent Waſſer verlieren; die geſchmolzene Maſſe erſtarrt beym Erkalten zu dem erwähnten ſogenannten Höllenſtein (Silberätzſtein, *Lapis infernalis*). Das ſalpeterſaure Silberoxyd enthält nach Prouſt in 100 Theilen 69 bis 70 Theile Silberoxyd, und 30 bis 31 Theile Salpeterſäure. In ſtarkem Feuer wird es unter Entwickelung von Sauerſtoffgas und ſalpetriger Säure zerſtört, und es bleibt reguliniſches Silber zurück. Das geſchmolzene ſalpeterſaure Silberoxyd weicht bloſs in der Form von dem kryſtalliſirten ab, und beſitzt übrigens die ſämmtlichen Eigenſchaften deſſelben. In gehörig bereitetem Zuſtande muſs es beym Brechen eine gewiſſe Härte, auf dem Bruch ein ſternförmig-ſtrahlig kryſtalliniſches Gefüge und eine ſilbergraue oder auch dunklere Farbe haben, nicht zu viel Oxyd oder reguliniſches Silber beym Auflöſen hinterlaſſen, und eine gröſsere Aetzbarkeit als im bloſs kryſtalliſirten Zuſtande beſitzen.

§. 308.

Prüfung des geschmolzenen salpetersauren Silberoxyds auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälschungen.

Die Verunreinigungen oder Verfälschungen, welchen das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd unterworfen ist, sind folgende: 1) die Verunreinigung oder Verfälschung durch Kupferoxyd, entweder dadurch entstanden, dass zufällig ein kupferhaltiges Silber dazu angewendet wurde, oder dass ein solches, wie es auf Fabriken, wo man Höllenstein von zweyerley Güte und Beschaffenheit bereitet, der Fall ist, vorsätzlicher Weise zur Bereitung desselben genommen wurde; 2) die Verfälschung durch Salpeter auf Fabriken.

Die erste Verunreinigung, die durch Kupfer, giebt nicht nur schon die schwarze oder grüne Farbe, der geringere Zusammenhang und die grosse Neigung zum Feuchtwerden zu erkennen, sondern lässt sich auch noch bestimmter entdecken, wenn ein in eine Auflösung desselben in destillirtem Wasser hineingestecktes blankes Eisen nach wenigen Minuten mit einer Kupferrinde bedeckt wird.

Die zweyte Verfälschung, die durch salpetersaures Kali, giebt, wenn sie bedeutend ist, das heisst, wenn der beygeschmolzene Salpeter bedeutend, mehr als $\frac{1}{10}$, gegen $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{4}$ oder die Hälfte beträgt, schon die äussere Beschaffenheit zu erkennen; ein solcher Höllenstein besitzt anstatt eines sternförmig-strahligen Bruchs einen muschligen splittrigen, nicht krystallinischen, anstatt eines mässigen Zusammenhangs einen weit stärkern, anstatt einer grossen Causticität eine bedeutend geringere und einen kühlenden Geschmack; nur wenn die Beymischung von Salpeter unter $\frac{1}{10}$ bleibt, so sind die äussern Merkmahle eines solchen nicht merklich von dem des unverfälschten verschieden. Bestimmter aber lässt sich der Gehalt an salpetersaurem Kali folgender Maa-

ſen entdecken: Man gebe eine beliebige Menge eines einer ſolchen Verfälſchung verdächtigen geſchmolzenen ſalpeterſauren Silberoxyds in ein Glas oder porcellanenes Schälchen oder Tiegel, ſtelle dieſen in einen mit Sand gefüllten Schmelztiegel, und ſetze es ſo einer anhaltenden Glühhitze aus. Das ſalpeterſaure Silber wird dadurch gar bald zerſtört werden, und der Rückſtand wird ſich durch ſeinen Geſchmack und übrige Eigenſchaften, beſonders beym Auflöſen und Kryſtalliſiren als Salpeter zu erkennen geben; ſollte aber die Hitze ſelbſt bis zur Zerſtörung des Salpeters fortgeſetzt worden ſeyn, ſo wird die mehr oder weniger alkaliſche Beſchaffenheit des Rückſtandes doch den Betrug entdecken laſſen. Auch kann man die letzte angezeigte Verfälſchung des Höllenſteins folgender Maaſsen noch beſtimmter darthun: Man ſondere aus einer filtrirten Auflöſung von Höllenſtein durch behutſam hinzugetröpfelte Salzſäure alles Silber zum ſalzſauren Silber aus, verdunſte die von demſelben durchs Filter abgeſchiedene Flüſſigkeit zur Verjagung der Salpeterſäure und überſchüſſig zugeſetzter Salzſäure in einer Porcellanſchale zur Trockne, löſe den ſalzigen Rückſtand, wenn ſich ein ſolcher vorfindet, in 2 Theilen heifsem Waſſer auf, und ſtelle die Auflöſung zum Kryſtalliſiren durchs Abkühlen bey Seite. Die Geſtalt und ſonſtige Beſchaffenheit des ſich kryſtalliſirenden Salzes wird jetzt den Betrug durch Salpeter zeigen.

Noch eine üble Beſchaffenheit, in welcher das geſchmolzene ſalpeterſaure Silberoxyd bisweilen vorkommt, iſt die, wenn es durch zu langes Schmelzen zu viel, durch Zerlegung eines groſsen Antheils ſalpeterſauren Silberoxyds ausgeſchiedenes Silberoxyd oder reguliniſches Silber beygemengt enthält, wodurch es nicht nur einen undeutlich ſtrahlig-kryſtalliniſchen Bruch, ſondern auch eine geringere Härte und Zuſammenhang und eine ſchwächere Auflöslichkeit als das gut

bereitete erhält. Eine Beſchaffenheit, die man leicht bey einer genauen Vergleichung mit der eines gut bereiteten geſchmolzenen ſalpeterſauren Silberoxyds entdecken kann.

e) Vom ſalpeterſauren Queckſilberoxydul.

(Kalt bereiteter Queckſilberſalpeter. *Hydrargyrum nitricum oxydatum. Mercurius nitroſus frigore paratus.*)

§. 309.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Bereits im 13ten Jahrhundert kannte Lull von Palma nova die Bereitung eines ſalpeterſauren Queckſilbers, und wendete es zur Bereitung des weiſsen Queckſilberpräcipitats an.

M. ſ. hierüber d. *Compendium anim. transmutat.* bey Mangat *Hiſtoria chemica curioſa*, 1. Bd. S. 786.

Jedoch erſt in neuern Zeiten, nachdem man die verſchiedenen oxydirten Zuſtände des Queckſilbers, beſonders durch Lavoiſier, Fourcroy, Hildebrand und mehrere Andere, näher hat kennen lernen, unterſchied man ein ſalpeterſaures Queckſilberoxydul und ein ſalpeterſaures Queckſilberoxyd, oder ein ſalpeterſaures Queckſilber mit unvollkommenem Queckſilberoxyd und eines mit vollkommenem Queckſilberoxyd.

Vorzüglichſte Methoden, das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul zu bereiten, haben unter andern, wie bereits §. 93. und 94. gelegentlich angezeigt worden iſt, Hahnemann, Schultze und Bucholz zu einem beſtimmten Zwecke, zu der Bereitung des Hahnemanniſchen Queckſilbers, gelehrt. Ein ſehr zweckmäſsiges Verfahren zur Darſtellung eines ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls im flüſſigen Zuſtande (*Liquor hydrargyri*

gyri nitrici), haben 1799 die Herausgeber der *Pharmacopoea boruſſica* angegeben.

M. ſ. hierüber die *Pharmacop. boruſſica*. Berlin, 1799. S. 115.

§. 310.

Beſte Bereitungsart des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls im trocknen und flüſſigen Zuſtande.

Das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul (*Hydrargyrum nitricum oxydulatum*) im trocknen Zuſtande, wenn man es nicht zur Bereitung des Hahnemann'ſchen Queckſilberoxyduls benutzen will, läſst ſich am beſten folgender Maaſsen darſtellen: Gleiche Theile reines rectificirtes Queckſilber und reine rectificirte Salpeterſäure von 1,200 bis 1,250 Eigenſchwere, ſetze man in einem Glasfläſchchen mit einander in Berührung, ſtelle es zur Winterszeit ins Freye, im Sommer in kaltes Waſſer oder in den Keller, und laſſe das Ganze ſo lange zuſammen ſtehn, bis man weder eine Verminderung des noch unaufgelöſten Queckſilbers, noch Entwickelung von Gasblaſen gewahr werden kann. Jetzt gieſse man die überſtehende Flüſſigkeit und das unaufgelöſte Queckſilber von den am Boden liegenden Kryſtallen ab, befreye ſie von der noch anhängenden Flüſſigkeit durchs Trocknen zwiſchen oft erneuertem Flieſspapier, und hebe ſie unter obigem Namen in einem gegen das Licht wohl verwahrten Glasfläſchchen auf.

Die abgegoſſene Flüſſigkeit, welche noch etwas ſalpeterſaures Queckſilberoxydul in überſchüſſiger Säure aufgelöſt enthält, kann zu irgend einem andern Behufe, (wovon zum Theil erſt an einem andern Orte die Rede ſeyn kann,) z. B. zur Darſtellung des nach Scheele's Methode bereiteten ſalzſauren Queckſilberoxyduls, aufgehoben werden.

Das flüſſige ſalpeterſaure Queckſilberoxydul der *Pharmacopoea boruſſica* (*Liquor hydrarg. nitrici Pharm. boruſſ.*) läſst ſich am zweckmäſsigſten wie folgt darſtellen: Gleiche Theile (1 Unze) Queckſilber und Salpe-

terſäure von angezeigter Beſchaffenheit ſetze man an einem mäſsig warmen Orte in einer geräumigen Glasflaſche mit einander in Berührung; erfolgt dadurch keine durch Entwickelung von Gasblaſen ſich zeigende bedeutende gegenſeitige Einwirkung mehr, ſo ſtelle man das Ganze auf warmen Sand, und wenn auch hierbey keine Verminderung des Queckſilbers und keine Salpetergasentwickelung mehr bemerkt werden kann, ſo ſetze man allmählig von Zeit zu Zeit, ohngefähr alle 5 Minuten, unter fortdaurendem Erwärmen der Flüſſigkeit tropfenweiſe ſo lange Salpeterſäure hinzu, bis die letzte Spur Queckſilber aufgelöſt worden iſt. Jetzt wäge man die ſämmtliche Auflöſung, und füge noch ſo viel Waſſer hinzu, daſs ſie 4 Theile betrage.

Dieſe Auflöſung enthält gemeiniglich viel freye Säure und neben dem ſalpeterſauren Queckſilberoxydule etwas ſalpeterſaures Queckſilberoxyd. Hat man daher eine, bloſs ſalpeterſaures Queckſilberoxydul enthaltende, möglichſt von Säure freye Auflöſung, ſo bereitet man ſich ſolche am beſten nach **Bucholz** §. 94. angeführter Vorſchrift.

§. 311.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls.

Wenn Queckſilber mit verdünnter Salpeterſäure in der Kälte in Berührung geſetzt wird, ſo wirkt das Queckſilber desoxydirend auf einen Theil der Salpeterſäure, entzieht ihr dabey nur ſo viel Sauerſtoff, daſs es unvollkommen oxydirt wird, oder in den Zuſtand des ſchwarzen Queckſilberoxyds übergeht, welches Oxydul gleichzeitig von einer andern Portion Salpeterſäure aufgelöſt und in ſalpeterſaures Queckſilberoxydul verwandelt wird, und wobey die ihres Antheils Sauerſtoff beraubte Salpeterſäure in Geſtalt ſalpetriger Säure oder Salpetergaſes entweicht. So wie ſich das ſalpeterſaure

Queckfilberoxydul allmählig in der Flüſſigkeit vermehrt, ſich dadurch die Menge der freyen Säure vermindert, und die ſaure Flüſſigkeit keinen Antheil davon mehr aufzulöſen vermag, ſo fängt es an, ſich allmählig zu kryſtalliſiren und im Verhältniſs ſeiner fortſchreitenden Bildung ſich die Menge des kryſtalliſirten zu vermehren; nur ein geringer Antheil davon bleibt durch Hülfe der überſchüſſigen Salpeterſäure in der über den Kryſtallen ſtehenden Flüſſigkeit aufgelöſt, in welcher nun die letzte Portion Säure durch das Waſſer der Säure ſo geſchwächt worden iſt, daſs ſie in der Kälte nicht mehr auf das damit in Berührung ſeyende Queckſilber wirken kann. Die Entſtehung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyds nach der Bucholz'ſchen Vorſchrift findet ſich §. 95. erklärt.

Wenn das Queckſilber mit einer ſtarken Salpeterſäure, oder mit einer groſsen Menge, oder bey der Siedhitze behandelt wird, ſo entſteht eine lebhaftere Einwirkung der Säure auf das Queckſilber, eine gröſsere Menge der Säure wird unvollkommen desoxydirt, das Queckſilber vollkommener oxydirt, und letzteres verbindet ſich mit einer andern Portion Salpeterſäure zum ſalpeterſauren Queckſilberoxyde, während deſſen die oxydirte Salpeterſäure wie vorhin, doch in gröſserer Menge, als Salpetergas entweicht, das auf der Oberfläche der Flüſſigkeit durch Anziehung von Sauerſtoff aus der Luft in rothgelbe Nebel bildende ſalpetrige Säure übergeht.

Da nun das flüſſige ſalpeterſaure Queckſilberoxydul der *Pharm. bor.* bey etwas mehr Wärme gebildet wird, als das kryſtalliſirte ſalpeterſaure Queckſilberoxydul, wodurch beſonders anfangs, wenn die Salpeterſäure noch concentrirt iſt, eine ſtärkere Reaction des Queckſilbers auf die Säure erfolgen muſs; ſo entſteht eine Flüſſigkeit, die ſalpeterſaures Queckſilberoxyd und Queckſilberoxydul mit einem Antheil freyer Säure, die

zur Auflöſung der ſalpeterſauren Salze nöthig iſt, enthält.

Durch den vorgeſchriebenen Zuſatz von Waſſer wird ein beſtimmter Gehalt von Queckſilber in der Flüſſigkeit bewirkt.

§. 312.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls im trocknen und flüſſigen Zuſtande.

Das trockne ſalpeterſaure Queckſilberoxydul zeichnet ſich durch folgende Eigenſchaften aus: Es kryſtalliſirt in weiſsen länglich vierſeitigen Tafeln, die an den Ecken abgeſtumpft ſind, oder in meiſt abgeſtumpften Octaëdern, die ſich am Lichte ſchwarz färben, und ſich in Waſſer nicht vollkommen auflöſen, ſondern in Berührung mit demſelben durch Theilung der Beſtandtheile zerlegt werden, ſo daſs ſalpeterſaures Queckſilberoxydul mit Ueberſchuſs an Säure aufgelöſt und ſalpeterſaures Queckſilberoxydul mit Ueberſchuſs an Oxydul am Boden bleibt. Dieſe Auflöſung iſt, wie das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul, farbenlos, ſehr ätzend, und färbt die Haut ſchwarz oder purpurfarben. Durch reine Alkalien wird ſie ſchwarz gefällt (§. 94.); Salzſäure und ſalzſaure Salze fällen weiſses ſalzſaures Queckſilberoxydul, und durch Kupfer wird aus ihr das Queckſilber augenblicklich reguliniſch ausgeſchieden. In Alkohol iſt das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul unauflöslich. In durch Salpeterſäure geſäuertem Waſſer löſt es ſich vollkommen auf (§. 94.). In gemäſsigtem Feuer wird es unvollkommen zerlegt, wobey rothes Queckſilberoxyd zurückbleibt (§. 110.); in der Glühhitze, aber in verſchloſſenen Gefäſsen, wird dieſes auch unter Entwickelung von Sauerſtoffgas und Reduction des Queckſilbers völlig zerſtört.

Die nach der *Ph. boruſſ.* bereitete Auflöſung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls hat die Eigenſchaften

der Auflösung des vorhin beschriebenen in der Kälte bereiteten salpetersauren Queckfilberoxyduls, nur dafs sie wegen eines Antheils salpetersauren Queckfilberoxyds durch reine Alkalien einen mehr oder weniger aus Schwarz und Rothgelb gemischten braunen Niederschlag liefert, etwas ätzender schmeckt und etwas mehr freye Säure enthält als jene.

§. 313.

Prüfung des salpetersauren Queckfilberoxyduls auf mögliche Verunreinigungen.

Verunreinigungen des salpetersauren Queckfilberoxyduls sind wohl nur folgende: 1) die durch salzsaures, 2) durch schwefelsaures Queckfilberoxydul, wenn eine salzsäure- und schwefelsäurehaltige Salpetersäure zur Bereitung desselben angewendet worden ist; 3) die durch salpetersaures Queckfilberoxyd, welche bis zu dem Grade steigen kann, dafs man dieses ganz für salpetersaures Queckfilberoxydul anwendet.

Die Verunreinigung durch salzsaures Queckfilberoxydul giebt sich zu erkennen, wenn bey der Auflösung eines solchen Salzes in salpetersaurem Wasser ein weifser pulveriger Rückstand bleibt, der in einem kleinen Gläschen erhitzt, einen Sublimat liefert, welcher, mit einem Messer geschabt, einen gelben Strich zeigt.

Die zweyte Verunreinigung durch schwefelsaures Queckfilberoxydul wird durch einen weifsen in Wasser unauflöslichen Niederschlag entdeckt, welcher beym Vermischen einer Auflösung davon in salpetersäuerlichem Wasser mit salpetersaurem Baryt entsteht.

Die dritte Verunreinigung durch salpetersaures Queckfilberoxyd giebt der mehr oder weniger ins Gelbe oder Rothgelbe ziehende Niederschlag, welcher ganz röthlich gelb ist, wenn man es mit einem blofsen salpetersauren Queckfilberoxyde zu thun hat, zu erkennen, welcher beym Zumischen von Aetzkalk- oder Barytauflösung zu einer Auflösung eines solchen Salzes entsteht.

f) Vom ſalpeterſauren Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd.

(Neutrales ſalpeterſaures Wismuthoxyd. Wismuthweiſs. Spaniſches Weiſs. Wismuthniederſchlag. *Wismuthum* ſ. *Bismuthum nitricum oxydatum oxydo excedente. Bismuthum nitricum neutrum. Album Bismuthi. Marcaſitta alba hispanica. Magiſterium Bismuthi.*)

§. 314.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das ſalpeterſaure Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd iſt erſt nach dem Anfange des 18ten Jahrhunderts ſeiner Bereitungsart nach bekannt geworden; früher war deſſen Bereitung ein Geheimniſs, das Nicolaus Lemery, der gegen Ende des 17ten Jahrhunderts lebte, lange Zeit zu einem Verdienſte zur Erhaltung ſeiner Familie benutzte.

M. ſ. hierüber Scheffer's chemiſche Vorleſungen S. 300 und 584.

Lange hielt man dieſes Präparat für einen Wismuthkalk oder Oxyd, bis endlich 1800 und 1802 Bucholz und Roſe, beide faſt gleichzeitig, und ohne daſs der Eine von des Andern Arbeit etwas wuſste, dieſen Gegenſtand völlig aufklärten, und ſowohl die wahre Natur dieſes Präparats, als auch die ſeine Bereitung begleitenden Erſcheinungen gehörig erläuterten.

M. ſ. hierüber Gren's Syſtem der Pharmacologie, 2te ganz umgearbeitete Auflage, 2. Th. 2. Bd. Halle 1800. S. 509 u. f. Ferner Bucholz Beyträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, 3tes Heft, 1802. S. 1—15.; und deſſen Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker f. 1805. S. 1—15.

§. 315.

Bereitung des ſalpeterſauren Wismuthoxyds mit Ueberſchuſs an Oxyd.

Die beſte Bereitungsart des ſalpeterſauren Wismuthoxyds mit Ueberſchuſs an Oxyd (*Bismuthum nitricum oxydatum oxydo excedente*) iſt folgende: In ein Glasfläſchchen, welches von den darin zu behandelnden Materien nur zur Hälfte angefüllt wird, gebe man 4 Theile reine Salpeterſäure von 1,250 Eigenſchwere, (rectificirtes doppeltes Scheidewaſſer) und trage in dieſe Säure ſtückchenweiſe durchs Stoſsen verkleinertes Wismuthmetall ſo hinein, daſs, wenn das eine aufgelöſt worden iſt, erſt ein anderes hinzugefügt wird. Iſt auf dieſe Art alles Wismuth aufgelöſt worden, ohne daſs ſich eine weiſse pulverige Subſtanz am Boden des Gefäſses abgeſchieden hat, ſo ſetze man noch ein Stückchen Wismuthmetall hinzu, und laſſe es mit der Flüſſigkeit ſo lange in Berührung, bis es ſich entweder noch auflöſt, oder bis ſich etwas weiſses Pulveriges am Boden zeigt. Sollte letzteres noch nicht, ſondern vielmehr nochmahls eine vollkommene Auflöſung erfolgt ſeyn, ſo füge man auf die angeführte Art noch ein oder das andere Stückchen Metall der Auflöſung hinzu, bis ſich Pulveriges auszuſcheiden anfängt, welches ein Zeichen der erfolgten Sättigung der Auflöſung mit Metall iſt. Nunmehr verdünne man die Auflöſung mit ſo viel als ſie beträgt, deſtillirtem Waſſer und filtrire ſie durch ein ſauberes Filter; iſt dieſes geſchehen, ſo trage man ſie allmählig unter beſtändigem Umſchütteln in eine ſaubere Glasflaſche oder Kolben, in welcher ſich 30 Mahl ſo viel deſtillirtes Waſſer, als das aufgelöſte Metall beträgt, befindet. Der hierdurch erhaltene weiſse lockere Niederſchlag muſs ſo bald als möglich durch ruhiges Stehen, Abgieſsen und Filtriren von der darüber ſtehenden ſäurehaltigen Flüſſigkeit getrennt, vom Filter in das vorige Gefäſs oder in ein Zuckerglas

zurückgegeben, noch 2 Mahl mit halb so viel deſtillirtem Waſſer, als die erſte Flüſſigkeit betrug, ausgewaſchen, auf die vorige Art jedes Mahl von der Flüſſigkeit getrennt, endlich auf ein Filter geſammelt, nach Ablaufen der Flüſſigkeit auf ſauberes Flieſspapier ausgebreitet, in warmer Luft getrocknet und etwas zerrieben, gegen den Zutritt des Lichts in Glasflaſchen aufbewahrt werden. Wohl zu bemerken iſt es, daſs die ganze Behandlung des Niederſchlags ſowohl entfernt vom Sonnenlichte, als auch von ſchwefeligen Dünſten geſchehen müſſe, weil es durch den Einfluſs beider leicht ſchwarz gefärbt wird.

Bey dem angeführten Verfahren laſſen ſich gewöhnlich von 16 Theilen aufgelöſtem Wismuthmetalle 16 bis 17 Theile ſalpeterſaures Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd gewinnen, ohne dazu das durch Kali aus der abgegoſſenen Flüſſigkeit auszuſcheidende Oxyd zu rechnen, welches auf beſagte Menge noch gegen 3 bis 4 Unzen beträgt; jedoch wegen ſeiner gelben oder graulichen Farbe nicht als ein dem vorigen gleiches Produkt, ſondern zu einer neuen Auflöſung angewendet werden kann.

§. 316.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ſalpeterſauren Wismuthoxyds mit Ueberſchuſs an Oxyd.

Der Vorgang bey vorſtehender Arbeit iſt folgender: Wenn Wismuthmetall in kleinen Portionen mit mäſsig ſtarker Salpeterſäure in Berührung geſetzt wird, ſo entzieht das Wismuth allmählig einem Antheile Salpeterſäure einen Theil ſeines Sauerſtoffs, jedoch mit groſser Lebhaftigkeit und unter bemerkbarer Wärmeentwickelung, wird dadurch zum Wismuthoxyde, welches ſich gleichzeitig mit einer andern Portion Salpeterſäure zum ſalpeterſauren Wismuthoxyde mit Ueberſchuſs an Säure vereinigt und in der Flüſſigkeit aufgelöſt

bleibt. Die unvollkommen desoxydirte Salpeterſäure entweicht als Salpetergas, und als Rückſtand bleibt endlich neben etwas Wismuthmetall oft ein ſchwarzes Pulver von geſchwefeltem Wismuth. Wird nun eine beſtimmte Portion Salpeterſäure mit ſo viel Wismuthmetall allmählig in Berührung geſetzt, daſs dieſes nicht nur hinreicht, alle Salpeterſäure, die nicht zur Bildung von ſalpeterſaurem Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Säure gehört, zur Bildung von dieſem zu beſtimmen, ſondern auch noch ein Ueberſchuſs zugegen iſt, ſo entzieht es auch allmählig dem ſalpeterſauren Wismuthoxyde mit Ueberſchuſs an Säure ſeinen Antheil an freyer Säure, wodurch nicht nur das überſchüſſige Wismuthmetall in ſalpeterſaures Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd verwandelt, ſondern auch diejenige Portion ſalpeterſaures Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Säure, der die überſchüſſige Säure entzogen worden iſt, genöthigt wird, ſich als ſalpeterſaures Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd aus der Flüſſigkeit auszuſcheiden, wodurch, wenn genug Wismuthmetall eine hinreichende Zeit mit einer ſolchen Auflöſung in Berührung bleibt, alles ſaure ſalpeterſaure Wismuthoxyd in ein ſolches Salz verwandelt werden kann. Wird das Wismuthmetall mit der Salpeterſäure in dem angegebenen Verhältniſſe auf einmahl in Berührung geſetzt, ſo erfolgt wegen der ſich dabey gleich anfangs ſtärker und häufiger entwickelnden Wärme in kurzer Zeit eine ſo heftige mit ſteigender Hitze begleitete Desoxydation eines Theils der Säure durch das Metall, daſs nicht nur plötzlich alles Wismuthmetall oxydirt und in pulveriges ſalpeterſaures Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd verwandelt, faſt alle Flüſſigkeit verjagt, der desoxydirte Theil der Säure als Salpetergas in dicken rothen Dämpfen und ſogar als oxydirtes Stickgas entwickelt, und das Glas, worin die Arbeit vorgenommen worden iſt, zerſprengt wird. Wegen dieſer heftigen Reaction des Wismuthmetalls auf die Salpeterſäure, wenn beide in groſser

Menge mit einander in Berührung gesetzt werden, ist es eben nöthig, die Vereinigung beider auf die eben beschriebene Weise allmählig vorzunehmen.

Wenn die mit Wismuthoxyd gesättigte salpetersaure Wismuthoxydauflösung mit Ueberschuss an Säure mit der gehörigen oben angegebenen Menge Wasser in Berührung gesetzt wird, so erfolgt eine unvollkommene Zerlegung derselben durch eine Theilung der Bestandtheile; es fällt als ein weisses lockeres kryställinisches Pulver, salpetersaures Wismuthoxyd mit Ueberschuss an Oxyd, in der Flüssigkeit zu Boden, und salpetersaures Wismuthoxyd mit Ueberschuss an Säure bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst. Da jenes in einer grosen Menge Wasser wieder auflöslich ist, besonders wenn die saure Flüssigkeit noch damit in Berührung bleibt, so darf man, wenn man nicht einen grosen Verlust an Oxyd erleiden will, weder mehr Wasser als das vorgeschriebene, welches zur Ausscheidung eben hinreichend ist, anwenden, noch das Ausgeschiedene lange besonders mit der sauren Flüssigkeit in Berührung lassen.

Das ausgeschiedene salpetersaure Wismuthoxyd mit Ueberschuss an Oxyd muss deshalb möglichst schnell von der Flüssigkeit, aus welcher es geschieden ist, getrennt und getrocknet werden, weil es nicht nur einen Antheil des in der sauren Flüssigkeit aufgelösten salpetersauren Wismuthoxyds disponirt, sich kryställinisch niederzuschlagen, sondern auch selbst bey längerem Stehen im feuchten Zustande geneigt ist, in einen Zustand grösserer kryställinischer Massen zu treten, wodurch seine feine lockere Beschaffenheit verloren geht.

Die abgegossene Flüssigkeit läst nicht nur durch Alkalien einen Antheil Oxyd durch einfache Verwandtschaft aus sich ausscheiden, sondern auch durchs Hinstellen an das Licht ohne Wärmeentwickelung, oder durch allmähliges Verdunsten ein Antheil neutrales salpetersaures Wismuthoxyd in vierseitigen Prismen kryställisirt aus sich darstellen.

§. 317.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſalpeterſauren Wismuthoxyds mit Ueberſchuſs an Oxyd.

Das ſalpeterſaure Wismuthoxyd mit Ueberſchuſs an Oxyd kommt in Geſtalt eines blendend weiſsen klein kryſtalliniſchen lockern Pulvers vor, kann jedoch auch in deutlichern prismatiſchen Kryſtallen dargeſtellt werden; es iſt im friſch gefällten Zuſtande in ſehr vielem Waſſer auflöslich, getrocknet aber höchſt ſchwer auflöslich; in Salpeterſäure iſt es ziemlich leicht auflöslich und ſtellt damit wieder ſaures ſalpeterſaures Wismuthoxyd dar, aus welchem durchs Verdunſten und Abkühlen ein kryſtalliſirtes ſaures ſalpeterſaures Wismuthoxyd dargeſtellt werden kann. Durchs Sonnenlicht und Schwefelwaſſerſtoffgas wird es, beſonders im feuchten Zuſtande, ſchnell bräunlich ſchwarz gefärbt, und iſt letzterer Eigenſchaft wegen, auch ein Entdeckungsmittel des Schwefelwaſſerſtoffs. Durch concentrirte Schwefelſäure läſst ſich die Salpeterſäure daraus ausſcheiden; daſſelbe erfolgt auch etwas verändert durchs Glühen, wobey das Wismuthoxyd zu einem gelben Glaſe ſchmilzt. Aetzkali ſondert auch durch nähere Verwandtſchaft die Salpeterſäure aus.

§. 318.

Prüfung des ſalpeterſauren Wismuthoxyds mit Ueberſchuſs an Oxyd auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Als mögliche Verunreinigungen des ſalpeterſauren Wismuthoxyds mit Ueberſchuſs an Oxyd können angeſehen werden: 1) die durch Einwirkung des Sonnenlichts und von Schwefeldünſten erfolgte Schwärzung und die, durch Beymiſchung des durch Kali bewirkten Niederſchlags zu demſelben, hervorgebrachte grauliche Farbe; beide Verunreinigungen entdeckt der Augenſchein; 2) die durch ſchwefelſaures Kalk; eine ſolche entdeckt die Auflöſung des Präparats in Salpeterſäure, wobey

das schwefelsaure Kalk zurückbleibt; 3) die durch Bleyweiss; eine solche entdeckt sowohl das Aufbrausen beym Auflösen in Salpetersäure, als auch der mit Schwefelsäure in der Auflösung Statt findende weisse Niederschlag; 4) die durch Stärkenmehl; eine solche Verunreinigung entdeckt, ausser der leichten Beschaffenheit, der beym Anrühren mit kochendem Wasser entstehende Kleister.

C.

Von den salzsauren Salzen *).

Hydrochlorinsaure Salze.

(*Salia muriatica.*)

a) Vom salzsauren Kali.

Hydrochlorinsaures Kali.

(Digestivsalz. Salzsaures Pflanzenlaugensalz. Kochsalzsaure Potasche. *Kali muriaticum. Sal digestivum s. febrifugum Sylvii. Alkali vegetabile salitum. Potassinum muriaticum.*)

§. 319.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das salzsaure Kali kannte bereits Sylvius de la Boe, in der ersten Hälfte des 17ten Jahrhunderts, und nach ihm wurde es *Sal digestivum s. febrifugum Sylvii*

*) Unter dieser Abtheilung sollen nicht nur die wahren salzsauren Salze, sondern auch die eigentlichen Chlorinverbindungen abgehandelt und begriffen werden. Freylich möchte es consequenter scheinen, diese beiden Klassen von Körpern von

genannt; jedoch wurden erst in neuern Zeiten seine Bestandtheile bestimmter durch Bergmann, Rose und Bucholz näher ausgemittelt.

M. s. hierüber Sylvius *de affectionibus epidem. Leidenf. caussar. naturalium Disputatio decima*, Cap. 10. p. 49.; und Bucholz und Gren's Grundriss der Chemie, 1. Th. 1809. S. 527.

§. 320.

Gewinnungsarten des salzsauren Kali und Reinigung desselben.

Das salzsaure Kali (*Kali muriaticum*) wird als Nebenprodukt bey mehreren Arbeiten erhalten, z. B. bey der Ausscheidung des kohlenstoffsauren Ammoniums durch Potaschenkali, und bey der Ausscheidung der Weinsteinsäure aus dem weinsteinsauren Kali, durch salzsaures Kalk, und man hat blos nöthig, jenen Rückstand in genugsamem Wasser aufzulösen, die Auflösung zu filtriren, und durch allmähliges Verdunsten derselben und Abkühlen das Salz abzuscheiden; auf welche Weise sich auch aus der letztern Flüssigkeit von der Zerlegung des weinsteinsauren Kali durch salzsaures Kalk das salzsaure Kali absondern läst. Da jedoch durch ein solches Verfahren das salzsaure Kali noch nicht rein genug dargestellt werden kann, sondern entweder im ersten Falle noch anhängendes schwefelsaures Kali der Potasche, oder im letzten Falle weinsteinsaures Kalk enthält, so erfordert gedachtes Salz noch eine Reinigung von jenen Bey-

einander zu trennen; allein die grosse Aehnlichkeit mehrerer Chlorinverbindungen mit den Salzen, als welche sie auch bisher von den Chemikern und Pharmaceuten angesehen und abgehandelt wurden, mag es um so mehr entschuldigen, beide Körperklassen hier zusammen abzuhandeln; da das gegentheilige Verfahren leicht den grösten Theil der Pharmaceuten in Verwirrung bringen könnte. Es versteht sich übrigens von selbst, dass die wahren Chlorinverbindungen nach den Davy'schen Ansichten gehörigen Orts angedeutet und ihren verschiedenen Verhältnissen nach werden erklärt werden.

mischungen, und diese wird folgender Maalsen bewirkt: Man löse das unreine salzsaure Kali in 3 Theilen kaltem Wasser durch Schütteln auf, filtrire die Auflösung durch sauberes Fliesspapier und gebe sie zum langsamen Verdunsten in eine porcellanene oder gläserne Abrauchschale oder in einen zinnernen oder silbernen Kessel auf warmen Sand, bis sich einzelne Krystalle in Gestalt hohler vierseitiger Trichter auszuscheiden anfangen; hierauf stelle man das Gefäs zum Erkalten einige Tage an einen kalten Ort, sondere die ausgeschiedenen Krystalle ab, die auf sauberem Fliesspapier zu trocknen, von einzelnen zuerst mit ausgesonderten fremden Kryställen mechanischer Weise zu reinigen und wohl aufzuheben sind. Die rückständige Flüssigkeit behandle man so lange wie angeführt worden ist, als sich noch Krystalle beschriebener Art ausscheiden. Zur Sommerszeit kann man auch die bis zum Krystallisiren verdunstete Flüssigkeit wohlbedeckt an einen von der Sonne beschienenen Ort stellen, wodurch noch schönere Krystalle als beym vorigen Verfahren gewonnen werden können.

§. 321.

Beschreibung der Eigenschaften des salzsauren Kali.

Das salzsaure Kali schmeckt rein salzig, krystallisirt theils in kleinen würfelichten Kryställen, theils in hohlen vierseitigen Trichtern, die aus lauter würfelförmigen Kryställen zusammengesetzt sind, theils auch in rechtwinkeligen Säulchen, die an der Luft beständig sind. Es ist in 3 Theilen kaltem und etwas weniger heissem Wasser auflöslich. Es enthält im krystallisirten Zustande in 100 Theilen nach Bucholz und Rose $62\frac{3}{10}$ Kali, $32\frac{7}{10}$ Salzsäure und 5 Kryställwasser. Es schmelzt erst in der Glühhitze, vorher aber verprasselt oder verknistert es, und stellt geglühet nach Davy Chlorinkalium (Kalium-Chlorid) dar; indem der Wasserstoff der Hydrochlorinsäure (Salzsäure) sich mit

dem Sauerſtoffe des Kali zu Waſſer verbindet, welches entweicht, indem das Chlorin und Kalium vereint zuſammentreten. Wird eine concentrirte Auflöſung davon mit einer concentrirten Auflöſung von Weinſteinſäure in Berührung geſetzt, ſo erleidet es eine unvollkommene Zerlegung und es ſondern ſich pulverige Kryſtalle, aus einem Theil Kali mit der Weinſteinſäure erzeugten Weinſteins (ſaures weinſteinſaures Kali) aus.

Dieſer letzten Eigenſchaft wegen wird es als Reagens zur Entdeckung der Weinſteinſäure oder zur Entdeckung der Verfälſchung der Zitronenſäure durch Weinſteinſäure angewendet, weil es durch erſte nicht zerlegt wird; weniger wird dieſes Salz als ein Arzneymittel in unſern Tagen angewendet.

§. 322.

Prüfung des ſalzſauren Kali auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Die Verfälſchungen oder Verunreinigungen, denen das ſalzſaure Kali ausgeſetzt ſeyn kann, dürften folgende ſeyn: 1) die durch ſchwefelſaures Kali, und 2) die durch ſalzſaures Natron.

Die erſte Beymiſchung entdeckt ſehr leicht der weiſse in Waſſer und Säuren unauflösliche Niederſchlag, welcher entſteht, wenn man zu einer Auflöſung dieſes Salzes etwas einer Auflöſung von ſalzſaurem Baryt tröpfelt.

Die zweyte Beymiſchung, die durch ſalzſaures Natron, entdeckt man, falls ſogar ſalzſaures Natron anſtatt des ſalzſauren Kali vorräthig gehalten wird, durch den Mangel ſich bildenden Weinſteins unter den im vorigen §. angegebenen Umſtänden, und die einer geringern Beymiſchung durch Zerlegung des Salzes durch die

Hälfte Schwefelsäure in der Glühhitze und Kryſtallisiren des salzigen Rückſtandes, der bey der Statt findenden Verfälſchung ſchwefelſaures Natron enthalten wird.

b) Vom ſalzſauren Natron.

Hydrochlorinſaures Natron.

(Kochſalz oder Speiſeſalz. Meerſalz. Salzſaures Mineralalkali. *Natrum muriaticum. Sal culinare. Sal marinum. Alkali minerale muriatoſum.*)

§. 323.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das ſalzſaure Natron iſt eins von denen, den Menſchen am früheſten bekannten Salzen. Seine Entdeckung war auch um ſo leichter, da es nicht nur in ungeheurer Menge auf dem Erdboden faſt überall verbreitet, ſondern auch im Meerwaſſer in groſser Menge enthalten iſt, welches letztere beſonders leicht die Veranlaſſung zur Entdeckung jenes Salzes geben konnte, da es oft durch ſtürmiſches Wetter ans feſte Land gebracht wird, und nach Verdunſtung des Waſſers durch die Sonnenwärme mehr oder weniger rein zurückbleibt. Schon in ältern Zeiten wurde in Aegypten aus einem See bey Memphis das Kochſalz, nach Plinius Zeugniſs, der im 1ſten Jahrhundert lebte und es *Sal* (Salz) nannte, gewonnen; daſs es jedoch noch viel früher bekannt war, dafür ſprechen mehrere Stellen der Bibel.

M. ſ. hierüber Plinius L. 31. c. 7.

So alt nun auch die Kenntniſs des Gebrauchs und der Gewinnung des Kochſalzes iſt, ſo iſt doch die Kenntniſs ſeiner Miſchung bis auf die neueſten Zeiten unbekannt geblieben. Erſt du Hamel erkannte 1736, daſs es aus Natron (Mineralalkali) und Salzſäure beſtehe,

ſtehe, und Bergmann beſtimmte das quantitative Verhältniſs der Beſtandtheile zuerſt in den ſiebziger Jahren des 18ten Jahrhunderts, welches durch Roſe und Bucholz 1802 und 1806 berichtigt wurde.

M. ſ. hierüber d. chemiſchen Abhandl. der königl. Akadem. d. Wiſſenſchaften zu Paris 1736, u. das neue chemiſche Archiv v. Crell, B. IV. 166. 170.; ſ. Bucholz Beyträge zur Erweiterung und Berichtigung d. Chemie, 5tes Heft, 1802. S. 127 u. folg.; ſ. Roſe in Gehlen's neuem chemiſchen Journal der Chemie, 6ter Band. 1806. S. 22 u. f.

§. 324.

Gewinnungsarten des ſalzſauren Natrons, und Verfahren, es zu reinigen.

Das ſalzſaure Natron (*Natrum muriaticum*) iſt, wie ſchon bemerkt worden, das am häufigſten in der Natur verbreitete Salz. Es kommt theils fertig und ſo rein, daſs es zu ſeiner völligen Reinigung nur eines Zerklopfens oder einer Reinigung durchs Auflöſen und Kryſtalliſiren durchs Verdunſten bedarf, als Steinſalz (*Sal gemmae*) vor, das mehr oder weniger durchſichtig und ungefärbt, oder gelb, roth und blau gefärbt, und derb oder in groſsen Maſſen kryſtalliſirt iſt, wie in Ungarn, Deutſchland, Gallizien, der Moldau und Siebenbürgen, wo es ganze Gebirgslager bildet; theils findet man es als Salzſtein mit Gyps vereinigt, aus welchem es durchs Auslaugen und Verdunſten gewonnen wird; theils in Waſſer aufgelöſt wie im Meerwaſſer, woraus durchs Verdunſten ein unreines Kochſalz, das Meerſalz (*Sal marinum*), geſchieden, und in Salzſoolen, aus welchen durchs Verdunſten und Reinigen von den fremdartigen Salzen das Soolenſalz gewonnen wird. Sind dieſe Salzſoolen von einem geringen Salzgehalte, ſo werden ſie zur Erſparung des Feuers erſt in eigenen Gradierhäuſern, in welchen die Soole, indem ſie durch verſchiedene Lager von Strauchwerk oder Dornwellen läuft, fehr fein zertheilt der Zugluft ausgeſetzt wird, durch dabey Statt

findende Verdunstung des überflüssigen Wassers reichhaltiger gemacht, wobey sich zugleich der gröfste Theil von schwefelsaurem und kohlenstoffsaurem Kalk und Eisenoxyd, welches die Soole aufgelöst hielt, absondern wird.

Die so eingedickte und gereinigte Soole wird nun in grofsen flachen eisernen Kesseln (Salzpfannen) eingedickt, wenn sie vorher mit Rindsblut geschäumt worden ist. Während des Eindickens sondert sich das Kochsalz auf der Oberfläche aus, und wird, wenn genug davon ausgeschieden worden ist, durch eigene geflochtene Körbe herausgenommen, und, nachdem die anhängende Flüssigkeit abgetröpfelt ist, in eigenen Trockenkammern getrocknet. Zuletzt bleibt eine Lauge, die Mutterlauge des Kochsalzes, zurück, die wenig oder kein Kochsalz mehr, dagegen salzsaure Bittererde, oder salzsaures Kalk und dergl. enthält. Am Boden der Pfanne befindet sich der sogenannte Pfannenstein, welcher aus den schwerauflöslichen Bestandtheilen der Soole besteht: er enthält gewöhnlich, aufser noch einem Antheil Gyps, etwas Kochsalz, Bittersalz und Glaubersalz, wenn dergleichen die Soole als Bestandtheil enthielt.

Durch die Salze der Mutterlauge wird gemeiniglich mehr oder weniger das salzsaure Natron verunreinigt und erhält dadurch immer ein feuchtes Ansehn. Um ein von diesen und andern es verunreinigenden Stoffen gereinigtes salzsaures Natron zu gewinnen, verfahre man wie folgt: Man nehme eine beliebige Menge eines guten Kochsalzes, wasche es mit der Hälfte so viel reinem kalten Wasser als es wiegt, in einem sauberen schicklichen irdenen Gefäfse, und gebe das Ganze auf ein sauberes Stück Linnen zur schnellen Absonderung der Flüssigkeit. Das rückständige Salz löse man in 3 Theilen so viel Wasser als es beträgt, auf, filtrire die Auflösung, und verdunste sie in einem zinnernen Kessel bey gemäfsigtem Feuer so lange, als sich noch regelmäfsige saubere Krystalle von salzsaurem Natron abschei-

den, die alsdann von der rückſtändigen, wenige Unzen betragenden Flüſſigkeit getrennt, auf ſauberem Flieſspapier getrocknet, und in ſaubern Gefäſsen gegen Staub und Schmutz wohl verwahrt, mit gereinigtes ſalzſaures Natron (*Natrum muriaticum depurat.*) bezeichnet, aufbewahrt werden müſſen. Die letzte Salzlauge und die Abwaſchflüſſigkeiten können, da ſie noch kochſalzhaltig ſind, zu einem andern Gebrauche aufgehoben werden.

§. 325.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Reinigung des ſalzſauren Natrons.

Durch das Abwaſchen des ſalzſauren Natrons mit kaltem Waſſer in dem angeführten Verhältniſſe, werden die dieſem Salze anhängenden zerflieſslichen Salze, als die ſalzſaure Bittererde und das ſalzſaure Kalk, davon abgeſpühlt. Durchs allmählige Verdunſten wird das ſalzſaure Natron in regelmäſsiger Form ausgeſchieden, und, damit ein etwa anhängender geringer Antheil gedachter Salze noch getrennt werde, ſo wird die Auflöſung nicht völlig zur Trockne verdunſtet, und folglich werden dieſe in der letzten Lauge zurückgehalten.

§. 326.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſalzſauren Natrons.

Das reine ſalzſaure Natron zeichnet ſich durch ſeinen bekannten rein ſalzigen Geſchmack aus; es kryſtalliſirt in völlig ungefärbten, etwas durchſichtigen Würfeln; jedoch erſcheint es gewöhnlich beym Verdunſten in der Geſtalt eines vierſeitigen Trichters, der aus lauter kleinen Würfeln treppenförmig zuſammengeſetzt iſt. Es iſt an der Luft unveränderlich. Das Feuchtwerden deſſelben an der Luft iſt ein Zeichen anhängenden ſalzſauren Kalks oder ſalzſaurer Bittererde. Nach Buch-

olz und Rose enthält es 53,20 Natron, 40,80 Salzsäure und 6 Theile Kryſtallwaſſer in 100 Theilen. Es iſt im kalten und heiſsen Waſſer faſt gleich löslich, und bedarf $2\frac{14}{17}$ kaltes und $2\frac{13}{17}$ heiſses Waſſer zur Auflöſung; daher es ſehr ſchwierig durchs Abkühlen und nur mit Vortheil durchs Verdunſten zu kryſtalliſiren iſt. Im Feuer verkniſtert das ſalzſaure Natron, indem es ſchnell ſein Kryſtallwaſſer verliert, und ſchmilzt erſt bey ſtarker Rothglühhitze, ohne daſs dadurch deſſen Salzſäure verflüchtigt wird; vielmehr iſt beym Weiſsglühfeuer das ganze Kochſalz flüchtig, und es erleidet beym bemerkten Glühen nach Davy eine Umänderung in Chlorinnatronium, ganz auf die Art, wie oben beym ſalzſauren Kali angeführt worden iſt.

§. 327.

Prüfung des ſalzſauren Natrons auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen des ſalzſauren Natrons ſind folgende: 1) die durch die angeführten zerflieſslichen Salze, durch das ſalzſaure Kalk und die ſalzſaure Bittererde. Dieſe laſſen ſich ſchon aus der feuchten Beſchaffenheit, noch mehr aber durch einen Niederſchlag erkennen, welcher durch eine Auflöſung von kohlenſtofffäuerlichem Kali in einer Auflöſung davon in 6 Theilen Waſſer entſteht. 2) Die durch anhängendes Glauberſalz, welches der weiſse, ſowohl in Waſſer und Säuren unauflösliche Niederſchlag, der beym Vermiſchen einer Auflöſung davon in 6 Theilen deſtillirtem Waſſer mit etwas einer Auflöſung von ſalzſaurem Baryt entſteht, entdeckt, wenn übrigens die Abweſenheit des ſchwefelſauren Kalks durch die Nichtſtattfindung eines Niederſchlags, vermittelſt Hinzumiſchung einer Löſung des ſauerkleeſauren Kalis zu einer Löſung des zu prüfenden Salzes dargethan worden iſt.

c) Vom salzsauren Kalk.

Hydrochlorinsaures Kalk.

(Salzsaure Kalkerde. Fixer Salmiak. *Calcareum muriaticum. Calx muriatica. Sal ammoniacum fixum.*)

§. 328.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das salzsaure Kalk, welches als Rückstand bey der Ausscheidung des Ammoniums durch das Kalk aus dem Salmiak zurückbleibt, kannten schon die beiden im 15ten Jahrhundert lebenden Holländer, und nannten es fixen Salmiak.

M. s. hierüber Bergmann *de primordiis chemiae* in Vol. IV. *opuscular. physicor. et chemic.* Leipz. 1788. S. 135.

Jedoch blieb lange die eigentliche Natur dieses Salzes unbekannt; denn Einige hielten es wegen seiner Natur zu zerfliessen, und durch den überschüssigen Theil Kalk, welchen es gemeiniglich enthält, den Violensaft grün zu färben, für ein Alkali.

Neumann zeigte im dritten Jahrzehend des 18ten Jahrhunderts, dass sich aus diesem Salze das Kalk durch Potaschenauflösung abscheiden lasse.

M. s. hierüber d. *Praelectiones chymiae*, herausgegeben von Joh. Christ. Zimmermann. Berlin, 1740. 4.

Durch Bergmann, Kirwan und Wenzel wurden endlich die Bestandtheilverhältnisse dieses Salzes ausgemittelt, unter welchen Angaben die von Wenzel die richtigere zu seyn scheint.

M. s. hierüber Wenzel's Lehre von der Verwandtschaft der Körper. Dresden, 1777. 8.

Westrumb gab 1805 eine gute Vorschrift, ein reines salzsaures Kalk zu gewinnen, die indessen nicht

auf die Benutzung des oft als Nebenprodukt in den Apotheken vorkommenden salzsauren Kalks Rücksicht nimmt, und daher in dieser Hinsicht einer Ergänzung bedarf.

M. s. hierüber dessen Handbuch der Apothekerkunst, 3te Ausgabe. Hannover, 1805. §. 736.

§. 329.

Beste Bereitungsart des reinen und reinsten salzsauren Kalks.

Das salzsaure Kalk (*Calcareum muriaticum*) wird als Nebenprodukt bey der Bereitung des Aetzammoniums und des kohlenstoffsauren Ammoniums in manchen Apotheken sehr häufig gewonnen (§. 178.); jedoch ist es in diesem Zustande noch keinesweges als rein anzusehen, sondern es enthält noch Eisenoxyd und Alaunerde des Kalks, überschüssiges Kalk, oft, wenn die Zerlegung des Salmiaks nicht vollendet worden, etwas Salmiak und Ammonium, und, war die Destillation in einer kupfernen Blase vorgenommen, etwas Kupferoxyd. Um es von diesen Stoffen gereinigt darzustellen, verfahre man wie folgt: Man weiche den Rückstand von der einen oder der andern der angeführten Arbeiten mit so viel Wasser auf, dass eine dünne Flüssigkeit entsteht, setze jetzt noch den 2osten oder 3osten Theil Aetzkalk der Mischung zu, bringe sie in einem eisernen Topfe zum Kochen, und erhalte sie darin, bis alles Ammonium verflüchtigt worden ist, das sich etwa noch aus dem unzerlegten Salmiak hat entwickeln können, und welches durch die gänzliche Abwesenheit des Geruchs sich offenbart; zugleich wird sich dadurch das im Salmiak oder Aetzammonium aufgelöst gewesene Kupferoxyd und das Eisenoxyd der Mischung gröfstentheils ausgeschieden haben. Jetzt sondere man das Flüssige von dem Unaufgelösten und Ausgeschiedenen durch ein Filter, gebe es wieder in den vorher gereinigten eisernen Kessel, und verdunste es bis zur Syrupsconsistenz;

die verdunftete Flüſſigkeit verdünne man mit ½ ſo viel Waſſer als ſie beträgt, gebe ſie abermahls zur Abſonderung eines Theils ſich während des Verdunſtens ausgeſchieden habenden kohlenſtofffauren Kalks auf ein Filter, verdunſte das Filtrat in dem vorher geſäuberten Keſſel bis zur ſtarken Trockne, fülle mit der trocknen Maſſe einen ſaubern heſſiſchen Schmelztiegel wohl an, bringe ſolchen, nachdem er vorher mit einem wohlpaſſenden Deckel bedeckt worden iſt, durch ein mit möglichſter Behutſamkeit, damit der Tiegel nicht reiſse, verſtärktes Kohlenfeuer nebſt ſeinem Inhalte zum Glühen, und halte die darin befindliche glühend ſchmelzende Salzmaſſe eine halbe Stunde in glühendem Fluſſe; hierauf gieſse man ſie in einen gehörig erwärmten ſaubern Mörſer aus, pülvere die erkaltete Maſſe, fülle ſie möglichſt warm in eine ſchnell und wohl zu verſchlieſſende Glasflaſche, damit ſie nicht wieder feucht werde, und hebe ſie, mit reines waſſerfreyes ſalzſaures Kalk (*Calcareum muriaticum purum*) bezeichnet, zum Gebrauch auf. Ein ſolches gereinigtes ſalzſaures Kalk iſt zu gewiſſen pharmaceutiſch chemiſchen Arbeiten, z. B. zur Bereitung des abſoluten Alkohols und zur Darſtellung eines völlig waſſer- und weingeiſtfreyen Schwefeläthers, von mehr als hinreichend guter Beſchaffenheit; allein zum arzneylichen Gebrauche iſt es noch nicht rein genug; zu ſolchem Zweck iſt es daher nöthig, es nochmahls in Waſſer aufzulöſen, die Auflöſung zu filtriren, wodurch ein Theil Alaunerde und Eiſenoxyd, der von der durchs Glühen zerſetzten ſalzſauren Alaunerde und ſalzſaurem Eiſenoxyde herrührt, abgeſchieden wird, die filtrirte Flüſſigkeit zu prüfen, ob ſie noch einen lockern gallertartigen Niederſchlag mit Ammonium gebe, und mit Galläpfeltinctur ſchwarz oder violett gefärbt werde, welches erſtere auf einen Hinterhalt von Alaunerde, und letzteres auf einen Antheil von Eiſenoxyd bey unſerm Salze deuten wird, in welchem Falle die Auflöſung mit dem 32ſten Theile des darin aufgelö-

ften salzsauren Kalks gepülverten reinen Aetzkalk eine Zeit lang in Digestion gesetzt werden muss, so lange bis etwas der hellen filtrirten Flüssigkeit weder durch Aetzammonium getrübt, noch durch Galläpfeltinctur gefärbt wird, worauf die Flüssigkeit abermahls abfiltrirt wird, wodurch sie auch von dem Hinterhalte von Aetzkalk, den die Salzmasse noch enthielt, und der während des Verdunstens kohlenstofffauer wurde, befreyet wird. Die helle Flüssigkeit verdampfe man in einem zinnernen Kessel bis zur Syrupsconsistenz, und endlich bis zur Trockne in einer Porcellan-Abrauchschale, oder in einem andern wohlglasurirten irdenen Geschirre, bis zur staubigen Trockne; gebe das trockne Salzpulver schnell in ein sauberes, wohl zu verschliessendes Glas, und hebe es, wohl gegen den Zutritt feuchter Luft verwahrt, mit trocknes reinstes salzsaures Kalk (*Calcareum muriaticum purissimum exsiccatum*) bezeichnet, auf. Sollte sich während des letztern Verdunstens noch etwas Pulveriges ausgeschieden haben, so muss die Flüssigkeit davon erst vor dem gänzlichen Eindicken befreyet werden.

§. 330.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des reinen und reinsten salzsauren Kalks.

Durch das Kochen der das salzsaure Kalk enthaltenden Flüssigkeit mit Aetzkalk, wird das in der Flüssigkeit noch unzerlegt befindliche salzsaure Ammonium zerlegt und das Ammonium verjagt, indem sich das Kalk mit der Salzsäure des salzsauren Ammoniums zum salzsauren Kalke vereinigt, und indem jenes Salz zerstört und das Ammonium verjagt wird, wird das vorher aufgelöste Kupferoxyd, wenn welches bey der Mischung war, seines Auflösungsmittels beraubt, und fällt grösstentheils zu Boden; durchs Filter wird das überschüssige nicht aufgelöste Kalk, der grösste Theil des Eisenoxyds

des Aetzkalks und salzsauren Kalks, und das Kupferoxyd von der Flüssigkeit geschieden; durch das Sieden im eisernen Kessel wird noch jede Spur von Kupfer aus der Auflösung abgesondert; indem das Eisen sich mit dem Sauerstoff und der Salzsäure, die mit dem Kupfer verbunden waren, vereinigt, und dadurch das Kupfer metallisch ausscheidet; zugleich sondert sich durchs Verdunsten noch ein Antheil in der Flüssigkeit befindliches Aetzkalk aus, nachdem es durch Anziehung von Kohlenstoffsäure aus der Luft in Wasser unauflöslich geworden ist. Durchs Filter wurde es auch von der Auflösung getrennt. Durch das glühende Schmelzen der eingetrockneten Salzmasse wird sowohl das noch dabey befindliche salzsaure Eisenoxyd und die salzsaure Alaunerde zerstört, indem die Salzsäure davon verflüchtigt wird, und durch nochmahliges Auflösen und Filtriren wird das ausgeschiedene Eisenoxyd, die Alaunerde und noch ein Theil kohlenstoffsaures Kalk von der Flüssigkeit getrennt, und gemeiniglich ist nun das salzsaure Kalk rein. Das nochmahlige Sieden des aufgelöften salzsauren Kalks mit reinem Aetzkalke, falls es noch einen Hinterhalt von salzsaurem Eisenoxyde und Alaunerde enthalten sollte, bewirkt deren Abscheidung dadurch, dass, indem das Kalk an die Salzsäure tritt, jene Stoffe zu Boden fallen, und durchs Filter, nebst dem überschüssigen Kalke, abgeschieden werden. Das schnelle Verwahren der getrockneten Salzmasse in vor der Luft verschlossenen Gefäsen ist deshalb nothwendig, weil dieses Salz die Feuchtigkeit aus der Luft leicht anzieht, und zerfliesst.

§. 331.

Beschreibung der Eigenschaften des reinen salzsauren Kalks.

Das salzsaure Kalk zerfliesst sehr leicht an feuchter Luft zu einer Flüssigkeit, die man sonst Kalköl (*Oleum calcis*) nannte. Es schmeckt unangenehm bit-

ter und etwas scharf. Es bleibt im glühenden Flusse in Bezug auf die Verflüchtigung der Salzsäure unzersetzt und zerfliesst in seinem Krystallwasser wie Wachs; dahingegen soll es nach Davy hierbey in Chlorinecalcium (Calciumchlorid) verwandelt werden, aus den oben beym salzsauren Kali (§. 321.) angeführten Gründen. Es läfst sich durch allmählges Abkühlen einer sehr heifsen concentrirten Auflösung in sechsseitigen, auch vierseitigen gestreiften Prismen mit sehr scharf zulaufenden pyramidalen Endspitzen darstellen. Nach Wenzel ist in dem trocknen Salze die Säure gegen das Kalk wie 240 zu 231⅔, und nach Bergmann enthalten 100 Theile krystallisirtes 0,44 Kalk, 0,31 Säure und 0,25 Wasser. Wegen seiner grofsen Verwandtschaft zum Wasser und Weingeist wird es zur Darstellung eines wasserfreyen Alkohols und eines weingeistfreyen Schwefeläthers angewendet. Seiner schnellen Zerfliefslichkeit wegen bringt es, wenn 3 Theile davon mit 2 Theilen Schnee gemischt werden, eine Kälte zuwege, wobey Queckfilber erstarrt. In Alkohol ist es sehr leicht auflöslich und die dadurch entstandene Auflösung hat die Eigenschaft, mit schön karminrother Flamme zu brennen. Aetzammonium bringt in einer Auflösung desselben keinen Niederschlag hervor; da hingegen kohlenstoffsaures Kali, Natron und Ammonium es zerlegen und daraus reines kohlenstoffsaures Kalk fällen. Mit Aetzkalk gekocht, entsteht ein salzsaures Kalk mit Ueberschufs der Basis, welches in langen nicht zerfliefslichen Nadeln und Spiefsen krystallisirt; mit Aetzkalk im grofsen Ueberschufs geschmolzen, entsteht Homberg's Phosphor, eine Masse, die erstarrt im Dunkeln leuchtet, wenn man stark an sie schlägt, oder mit einem Eisendrathe daran kratzt.

§. 332.

Prüfung des reinſten ſalzſauren Kalks auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen eines zum Arzneygebrauche beſtimmten reinſten ſalzſauren Kalks ſind die durch Eiſen, Alaunerde und Kupfer; falls ein ſolches Salz ohne vorhergegangene Reinigung durch bloſses Auflöſen, Filtriren und Eindicken des Rückſtandes von der Deſtillation des Aetzammoniums gewonnen worden wäre. Die Art, das Eiſen und die Alaunerde darin zu entdecken, iſt oben §. 329. angeführt worden. Die Verunreinigung durch Kupfer giebt der Kupferniederſchlag leicht zu erkennen, welcher beym Hineinſtecken eines polirten Eiſens in eine geſättigte Auflöſung eines ſolchen Salzes entſteht.

d) Vom ſalzſauren Baryt.

Hydrochlorinſaures Baryt.

(Salzſaure Schwererde. *Barytum muriaticum* ſ. *Baryta muriatica. Terra ponderoſa ſalita.*)

§. 333.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Scheele, der Entdecker des Baryts, war auch 1775 der des ſalzſauren Baryts, obſchon er dieſes Salz nur noch unvollkommen kannte. Er erhielt es durchs Auflöſen des kohlenſtofffauren Baryts in Salzſäure, welches er durchs Glühen des Schwerſpaths mit Kohle und Honig, Zerlegung des dadurch entſtandenen Schwefelbaryts mit Salzſäure, und Wiederzerlegung der dadurch entſtandenen Auflöſung von ſalzſaurem Baryt mit einer Auflöſung von reinem Weinſteinkali (unvollkommen kohlenſtofffaures Kali) erhielt.

M. ſ. hierüber Scheele's *Opuſcula chemica et phyſica* Vol. II. p. 262. und die Ueberſetzung davon S. 171.

Bergmann änderte in der Folge (1775) dieſe Methode, Baryt aus dem Schwerſpath zum ſalzſauren Baryt zu gewinnen, dahin ab, daſs er bey dieſem Verfahren den Honig wegliefs, das Baryt mit Salpeterſäure ausſchied, und ſpäterhin (1783) Kali beym Glühen der Maſſe zuſetzte.

M. ſ. h. d. *Opuſc. chem. et phyſ.* III. p. 591.; ferner d. *Sciagraphia regni mineralis*, 1785. §. 87. p. 47.

Wiegleb wendete 1783 zur Zerlegung des Schwerſpaths und Abſcheidung des Baryts daraus zur Bereitung des ſalzſauren Baryts die überſehene frühere und vortheilhaftere Methode Marggraf's wieder an, welcher zu Folge der Schwerſpath durchs Schmelzen mit kohlenſtofffäurehaltigem Kali, Auslaugen der geſchmolzenen Maſſe mit genugſamem Waſſer zerlegt und dadurch ein kohlenſtofffaures Baryt abgeſchieden wurde, das, mit Salzſäure geſättigt, durchs Verdunſten ſalzſaures Baryt gab. Ein Verfahren, das ſpäterhin theils von Wiegleb, theils von andern Chemikern ſehr verbeſſert wurde.

M. ſ. h. Wiegleb in v. Crell's neueſten Entdeckungen in der Chemie, 8i. S. 14—18. §. 5. u. 7.; ſ. d. Handbuch der Chemie 2te Ausg. 3ter Bd. 1786. S. 321.; ferner Schlegel's u. Wiegleb's deutſches Apothekerbuch, 3te Ausg. II. 1797. S. 604.

Ilſemann gab 1788 ein Verfahren an, durchs Sieden des eiſenhaltigen ſalzſauren Baryts, zu deſſen Bereitung er ſich eines nach Wiegleb's Vorſchrift bereiteten kohlenſtofffauren Baryts, durchs Glühen des Schwerſpaths mit kohlenſtofffaurem Kali erhalten, bediente, mit Aetzbaryt oder kohlenſtofffaurem Baryt daſſelbe von Eiſenoxyd gereinigt darzuſtellen. Ein Verfahren, das ſpäterhin (1792) C. A. Hoffmann auch ſehr brauchbar zur Abſcheidung anderer metalliſchen Stoffe von ſalzſaurem Baryt fand, wenn eine hinreichende Menge Baryt angewendet wurde.

M. f. h. Göttling's Almanach 1788. S. 16. und Hoffmann in Bergrath Bucholz chem. Unterſuch. über die vorgeblichen giftigen Eigenſchaften des Witterits und der Schwererde u. ſ. w. Weimar, 1792. S. 49 u. f.

Hoffmann fand 1792 als das Reſultat vieler Verſuche folgendes Verfahren als das zweckmäſsigſte, das ſalzſaure Baryt rein zu gewinnen: Der fein gepülverte Schwerſpath wurde durch einſtündiges Schmelzen mit 2 Theilen reinem Potaſchenlaugenſalze zerlegt, der Rückſtand mit genugſamem Waſſer völlig ausgewaſchen, durch reine Salzſäure alles Auflösliche aufgelöſt, doch ſo, daſs keine überſchüſſige Säure in die Miſchung kam, und folglich das Lackmuspapier nicht geröthet ward. Der von 10 Unzen gepülvertem Schwerſpath erhaltenen Auflöſung des ſalzſauren Baryts ward ferner 1 Loth gebranntes kohlenſtofffaures Baryt beygemiſcht und beide einige Stunden zuſammen digerirt; erfolgte in etwas der abfiltrirten Flüſſigkeit durch ſchwefelwaſſerſtoffhaltiges Waſſer kein gefärbter Niederſchlag, ſo ſey die Abſonderung der Metalloxyde durch das Baryt geendigt; gegentheils müſſe die Miſchung nochmahls mit etwas reinem gebrannten Baryt digerirt werden, worauf die filtrirte Flüſſigkeit durchs Verdunſten und Abkühlen zum Kryſtalliſiren gebracht werde.

M. ſ. h. am letzten angef. Orte S. 55.

Faſt zu gleicher Zeit gab Weſtrumb ein Verfahren an, das ſalzſaure Baryt rein zu gewinnen, wodurch das Hoffmann'ſche in etwas ergänzt und verbeſſert wurde. Dieſem zu Folge wird der Schwerſpath durch mehrſtündiges Rothglühen oder halbſtündiges Schmelzen mit 2½ bis 3 Theilen gereinigtem Potaſchenkali zerlegt, die geſchmolzene Maſſe mit genugſamem Waſſer ausgelaugt, die Lauge durchs Eindicken, nachdem vorher das durch die Schwefelſäure des Schwerſpaths mit dem Kali entſtandene ſchwefelſaure Kali durchs Kryſtalliſiren abgeſondert worden iſt, wieder auf Potaſchenkali

zur abermahligen Zerlegung des Schwerſpaths benutzt, der ausgelaugte, das kohlenſtofffaure Baryt enthaltende Rückſtand aber durch reine Salzſäure aufgelöſt, die Miſchung, nachdem ſie mit einer vierfachen Menge deſtillirtem Waſſer vermiſcht und zur Auflöſung von abgeſchiedenem ſalzſauren Baryt in einem gläſernen oder porcellanenen Gefäſse erhitzt worden iſt, filtrirt, und entweder zur Trockne oder zur Kryſtalliſation verdunſtet. Hierauf ſollte das erhaltene Salz, wenn es irgend gefärbt oder einer metalliſchen Beymiſchung verdächtig iſt, ſo lange der Glühhitze in einem Schmelztiegel ausgeſetzt werden als es raucht, wodurch alle dem Schwerſpath vielleicht beygemiſcht geweſenen, und mit der Salzſäure in Verbindung getretenen Metalle, als Mangan, Eiſen, Kupfer, Spieſsglanz und Arſenik, theils verflüchtigt, theils im Waſſer unauflöslich würden, ſo daſs nun die rückſtändige Salzmaſſe durchs Auflöſen in genugſamem heiſsen deſtillirten Waſſer, Filtriren und Kryſtalliſiren rein dargeſtellt werden könnte u. ſ. f. Noch andere, auf die völlige Entfernung von Alaunerde, Kalk, Bittererde, Kupfer und Mangan ſich beziehende Vorſchriften führt Weſtrumb an, die theils deswegen, weil der Schwerſpath mehrere dieſer Stoffe nicht, oder doch nur höchſt ſelten enthält, theils deshalb, weil ſie durch das vorher beſchriebene Verfahren durch gehöriges Glühen und Kryſtalliſiren hinreichend abgeſondert werden können, gewiſs gröſstentheils überflüſſig ſind.

M. ſ. hierüber v. Crell's chemiſche Annalen 1792. I. S. 390., und deſſen Anleitung zur Bereitung einer ganz reinen Schwererde und eines reinen ſalzgeſäuerten Baryts u. ſ. f. in deſſen chemiſch. Abhandl. IV. 1. H. S. 213—276.

1793 rieth Hahnemann die Reinigung des ſalzſauren Baryts von metalliſchen Stoffen, wenn deren Daſeyn ſich durch einen von Schwefelwaſſerſtoffgaswaſſer bewirkten farbigen Niederſchlag zeige, durch zehnminutiges Sieden mit 12 Theilen Alkohol und ¼ ſtündiges

Kochen des hierauf in Waſſer aufgelöſten Salzes mit dem 4ten Theile reinen gebrannten Baryts zu reinigen u. ſ. f.

M. ſ. deſſen Apothekerlexicon, 1. Th. 1. Abth. S. 91.

1796 machte Kirchhof in Petersburg die intereſſante Entdeckung bekannt, daſs ſich der Schwerſpath durch bloſses wiederholtes Sieden mit kohlenſtofffaurem Kali zerlegen und das Baryt kohlenſtofffauer abſcheiden laſſe. Welche Zerlegungsart durch mehrere andere Chemiker, als durch Lowitz 1796 und 1798, durch Klaproth 1796, und Dörfurth 1803, als ſehr praktiſch und brauchbar befunden wurde.

M. ſ. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 3. B. 2. St. 1796. S. 554 u. folg.; ſ. Göttling's Almanach 1798. S. 115.; ſ. v. Crell's chemiſche Annalen 1796. 1. B. S. 587. und Dörfurth's neues deutſches Apothekerbuch, II. Th. 1. Abth. 1805. S. 598.

Van Mons ſchlug 1797 zur Bereitung des ſalzſauren Baryts den Schwerſpath durchs Schmelzen mit Potaſchenkali und dem vierten Theil Kohle zu zerlegen, dann den mit genugſamem Waſſer ausgewaſchenen Rückſtand in Salzſäure aufzulöſen, zu neutraliſiren und die Auflöſung wie bekannt zu kryſtalliſiren, vor. Durch den Kohlenzuſatz glaubte er, das zur Zerlegung angewendete Kali beym Schmelzen vollkommen kohlenſtoffſauer zu machen, indem er annahm, daſs nur das vollkommen kohlenſtofffaure Kali den Schwerſpath zerlege. Auſserdem ſchlug er noch einige praktiſche Handgriffe vor.

M. ſ. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, V. 2. H. 1798. S. 136 u. 149.

Göttling verfuhr bey der Gewinnung des ſalzſauren Baryts folgender Maaſsen: Er kochte den gepülverten Schwerſpath zur Entfernung aller metalliſchen Theile mit Salzſäure, oder, wenn es nöthig war, mit

einem Gemiſche aus Salzſäure und Salpeterſäure, ſchmelzte hierauf den abgewaſchenen Schwerſpath mit 2 Theilen Potaſchenkali, pülverte die geſchmolzene Maſſe in einem Glas- oder Serpentinmörſer, mengte das Pulver mit Waſſer zu einem Breye an, und erhielt das Gemenge in dieſem Zuſtande, in der Abſicht, dadurch die Zerlegung des Schwerſpaths durch das Kali zu vollenden. Hierauf laugte er die Maſſe mit Waſſer gehörig aus, löſte den Rückſtand in Salzſäure auf, welches dadurch beynahe vollkommen erfolgen ſollte, und ſonderte durchs Verdunſten das ſalzſaure Baryt ab, zu deſſen völliger Reinigung, wenn ſie noch nicht vollendet ſeyn ſollte, er nach Weſtrumb ein nochmahliges glühendes Schmelzen, Auflöſen und Kryſtalliſiren deſſelben, doch wegen bedeutenden Verluſts nicht gern anwendete.

M. ſ. hierüber deſſen Almanach f. 1798. S. 103 u. f.

Bucholz machte 1799 einen Verſuch, das richtige Verhältniſs der Beſtandtheile des ſalzſauren Baryts zu beſtimmen, von welchem die Reſultate Roſe 1806 berichtigte.

M. ſ. hierüber Bucholz Beyträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, 1. Heft. S. 56., und Roſe über das Beſtandtheilverhältniſs der ſalzſauren Salze, in Gehlen's neuem allgemeinen Journal der Chemie, 6. B. S. 22 u. f.

1801 bemerkte Fiſcher, daſs zur Ausſcheidung der fremden Stoffe aus dem ſalzſauren Baryt wohl zweckmäſsiger kohlenſtofffaures als Aetzbaryt angewendet würde, weil letzteres wegen ſeiner Leichtauflöslichkeit das ſalzſaure Baryt leicht verunreinigen könnte oder doch ſchwierig davon zu trennen ſeyn würde. Zur Gewinnung eines reinen kohlenſtofffauren Baryts zur Bereitung des ſalzſauren Baryts ſchlägt er vor, das auf mehr angeführte Art durch Zerlegung des Schwerſpaths mit kohlenſtofffaurem Kali erhaltene unreine kohlenſtofffaure Baryt in Salpeterſäure aufzulöſen, durchs Kryſtal-

ſtalliſiren das ſchwerauflösliche und daher leicht von den fremden in der Salpeterſäure aufgelöſten Stoffen zu trennende ſalpeterſaure Baryt auszuſcheiden, und aus dieſem durch kohlenſtoffſaures Ammonium das reine kohlenſtoffſaure Baryt zu fällen, das alsdann zum ſalzſauren Baryt in reiner Salzſäure aufgelöſt und die Auflöſung zum Kryſtalliſiren befördert, reines ſalzſaures Baryt liefern würde.

M. ſ. hierüber deſſen Handbuch der pharmaceutiſchen Praxis S. 209.

Ohngeachtet mehrere die Bergmann'ſche Zerlegungsmethode des Schwerſpaths durch Kohle nicht praktiſch finden konnten, weil die Zerlegung immer nur unvollſtändig erfolge und ein ſehr heftiges Feuer dazu gehöre, welches nicht in eines jeden Gewalt iſt; ſo ſchlug ſie doch Trommsdorff 1801 wieder als die einfachſte und kürzeſte vor, und wendete dazu einen mit Salzſäure von Eiſenoxyd gereinigten Schwerſpath an, von welchem er 2 Pfund mit 3 Unzen Kohlenpulver in einem gut ziehenden Schmelzofen 2 Stunden weiſsglühte, den Rückſtand, der in der Mitte des Tiegels auch noch unverändert gefunden wurde, nachdem er ihn mit deſtillirtem Waſſer zu einem Brey abgerieben hatte, mit reiner Salzſäure auszog, und aus der filtrirten Auflöſung durchs Verdunſten das ſalzſaure Baryt in ſchönen weiſsen Kryſtallen abſonderte.

M. ſ. hierüber Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 9. B. 1. St. S. 97. u. f.

Aufmerkſam gemacht durch die beynahe um dieſelbe Zeit gemachte und in einem Briefe an den Profeſſor Brugmann mitgetheilte Erfahrung des Profeſſors Drieſſen in Gröningen, daſs durch das Schmelzen des ſalzſauren Kalks mit Schwerſpath eine Austauſchung der Beſtandtheile beider Salze Statt finde und dadurch ſalzſaures Baryt gebildet werden könne, ſtellte der Profeſ-

ſor Trommsdorff 1803 mehrere Verſuche über dieſen Gegenſtand an, und beſtätigte nicht nur die Wahrheit jener Angabe, ſondern klärte auch das Verfahren dabey mehr auf. Bucholz beſchäftigte ſich 1804 gleichfalls mit dieſem Gegenſtande und mittelte durch viele Verſuche die beſte Verfahrungsart aus, auf dieſem Wege das ſalzſaure Baryt ſehr vortheilhaft zu bereiten. Es findet ſich unten §. 334 β. angeführt.

M. ſ. hierüber das holländiſche Magazin der Naturkunde, 1. B. 1. St. S. 176.; ſ. Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 10. B. 2. St. S. 3—20., und Bucholz Almanach für Scheidekünſtler und Apotheker, 1804. S. 150 bis 164.

Um letzt angeführte Zeit wendete Bucholz ſeine von ihm 1803 gemachte Entdeckung, den Schwerſpath durch Kohle vermittelſt eines Zuſatzes von Kochſalz leicht zu zerlegen, zur Bereitung eines ſalzſauren und ſalpeterſauren Baryts mit groſsem Vortheil an.

M. ſ. hierüber Bucholz Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker für 1804. S. 106—129., und Gehlen's allgemeines Journal der Chemie, 1. B. 1803. S. 510 bis 513.

Bey einem ſpätern von Weſtrumb 1805 angegebenen verbeſſerten Verfahren, das reinſte ſalzſaure Baryt zu bereiten, ſchreibt er ebenfalls wie Hahnemann das Auskochen des ſalzſauren Baryts mit Alkohol und gebranntem Baryt zur Beförderung dieſes Zwecks vor. Nach jener Vorſchrift wird, nachdem der Schwerſpath auf die ſchon angegebene Art durchs Schmelzen mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Theilen Potaſchenkali zerlegt, der Rückſtand mit kochendem Waſſer ausgewaſchen, das abgeſchiedene kohlenſtoffſaure Baryt mit Salzſäure geſättigt und das dadurch erhaltene Salz in glühenden Fluſs gebracht worden iſt, letzteres fein gepülvert, mit der 12fachen Menge Alkohol zwey Mahl ausgekocht und der Weingeiſt noch heiſs filtrirt. Das ſo mit Alkohol behandelte und im Waſſer wieder aufgelöſte ſalzſaure Baryt wird mit reinem kohlenſtoffſauren Natron zerlegt und der erhaltene

mit Waſſer wohlausgewaſchene Niederſchlag von kohlenſtofffaurem Baryt in reiner Salzſäure aufgelöſt, die filtrirte Auflöſung mit dem vierten Theile mäſsig gebrannten Baryts einige Zeit im Sieden erhalten, dann die Auflöſung nochmahls filtrirt und zum Kryſtalliſiren befördert.

M. ſ. hierüber Westrumb's Handbuch der Apothekerkunſt, 3te und 4te Abtheilung S. 155. §. 562. u. S. 369. §. 758.

§. 334.

Beſte Bereitungsarten des ſalzſauren Baryts.

Unter den in der geſchichtlichen Ueberſicht mitgetheilten Bereitungsarten des ſalzſauren Baryts (*Barytum muriaticum*) zeichnen ſich die Drieſſen'ſche und Bucholz'ſche ſowohl durch ihre leichte Ausführbarkeit, als auch durch ihre Vortheilhaftigkeit aus. Man kann die unter Anwendung des nach der Bucholz'ſchen Art bereiteten Schwefelbaryts in dem Falle anwenden, wenn man kein gereinigtes ſalzſaures Kalk vorräthig hat, und die andere, wenn letzteres vorräthig iſt; ſie ſind daher beide hier angeführt.

a.

Bereitungsart des ſalzſauren Baryts mit Anwendung des nach Bucholz Methode bereiteten Schwefelbaryts.

Nachdem man ſich auf die §. 300 angeführte Art ein Schwefelbaryt verfertigt hat, ſo pülvere man ein ſolches, gebe es in ein irdenes oder gläſernes Geſchirr, in welchem 6 Mahl ſo viel deſtillirtes Waſſer als es beträgt, ſiedet, tröpfle hierauf behutſam anfangs ſchneller, zuletzt immer langſamer, ſo lange reine Salzſäure unter beſtändigem Umrühren mit einer Glasröhre oder Porcellanſpatel hinzu, als ſich noch Entwickelung von hydrothionſaurem Gaſe durchs Aufbrauſen zeigt. Iſt dieſer Zeitpunkt eingetreten und, durch einige Zeit gedauertes Sieden, die in der Flüſſigkeit aufgelöſte Hydro-

thionsäure verjagt worden, so sondere man die Auflösung durchs Filtriren und Auswaschen mit destillirtem Wasser von dem unaufgelösten, welches in den meisten Fällen sehr wenig betragen wird, ab. Die dadurch erhaltene Flüssigkeit verdunste man nun in einem gläsernen, porcellanenen oder irdenen, im Nothfalle auch zinnernen Gefäße bis zur Erscheinung eines Salzhäutchens, stelle sie zum Kryſtallisiren an einen kühlen Ort wohl bedeckt ruhig bey Seite, und hat sich während des Verdunstens noch irgend etwas Fremdartiges, nicht Salziges ausgeschieden, so filtrire man die Auflösung vorher nochmahls durch Fliesspapier. Ist man bey der Zerlegung des Schwefelbaryts durch Salzsäure behutsam zu Werke gegangen, und hat man nicht mehr, als zur Zerlegung desselben nöthig ist, Salzsäure hinzugefügt; so wird man völlig weisse Kryſtalle des salzsauren Baryts erhalten, wenn auch das zur Bildung des Schwefelbaryts angewendete schwefelsaure Baryt noch nicht ganz rein von Eisenoxyd und andern Metalloxyden war; denn durch die dabey entwickelt werdende Hydrothionsäure werden die metallischen Theile zu hydrothionsauren Metallen gefällt, die das salzsaure Baryt zu verunreinigen im Stande waren; jedoch bey überschüssig zugesetzter Salzsäure werden die hydrothionsauren Metalle wieder zum Theil zerlegt, und besonders das Eisenoxyd wieder auflöslich gemacht. Hat man durch wiederholtes Verdunsten und Kryſtallisiren alles salzsaure Baryt aus der Auflösung geschieden, so dass endlich das in der Mischung befindliche Kochsalz oder das salzsaure Strontion sich auszuscheiden anfängt, und sind sie sämmtlich weiss und metallfrey; so hat man blos nöthig, um sie von anhängendem Kochsalze zu befreyen, sie nochmahls in zwey Mahl so viel siedendem destillirten Wasser als sie wiegen, aufzulösen, die Auflösung zu filtriren, durch langsames und ruhiges Abkühlen das salzsaure Baryt in reinen und schönen Kryſtallen abzuscheiden, und zur völligen Ausscheidung des noch in der rückständigen

Flüſſigkeit enthaltenen mit Verdunſten und Abkühlen ſo lange zu verfahren, als noch reine Kryſtalle ausgeſchieden werden. Sollte durch dieſes Verfahren das ſalzſaure Baryt noch nicht völlig rein von fremden metalliſchen Stoffen ſeyn, welches auf die §. 337. angeführte Weiſe zu entdecken iſt, ſo gebe man die ſämmtliche Salzmaſſe in einen ſauberen wohl bedeckten heſſiſchen Schmelztiegel, bringe ſie durch behutſam ſteigendes Glühfeuer zum Schmelzen und erhalte ſie darin ½ bis 1 Stunde, oder ſo lange, bis ſich nichts Dampfförmiges mehr ausſcheidet; hierauf gieſſe man die erhaltene Salzmaſſe in einen ſauberen eiſernen Mörſer aus, pülvere ſie und löſe ſie nochmahls in 2 Mahl ſo viel ſiedendem Waſſer als ſie beträgt; zeigt ſich jetzt etwas der filtrirten Auflöſung völlig metallfrey, ſo filtrire man ſie und ſcheide auf die ſchon angeführte Art alles Salz heraus; gegentheils ſetze man der Auflöſung den 32ſten Theil der darin enthaltenen Salzmaſſe reines kohlenſtofffaures Baryt, das man durchs Zerlegen des ſalzſauren oder ſalpeterſauren Baryts durch kohlenſtofffaures Natron und Auswaſchen und Trocknen des entſtandenen Niederſchlags erhält, und ſo viel Waſſer als ſie beträgt, hinzu, laſſe das Ganze in dem vorigen Geſchirre ½ bis 1 Stunde zuſammen ſieden, bis die Auflöſung ſich bey einer Prüfung völlig metallfrey zeigt, worauf das reine Salz auf oft gemeldete Weiſe durchs Verdunſten und Abkühlen der filtrirten Auflöſung ausgeſchieden wird.

Zu bemerken iſt es noch, daſs zur Gewinnung eines ohne Schmelzen und Sieden mit kohlenſtofffaurem Baryt metallfreyen ſalzſauren Baryts, es eben ſo nöthig iſt, alles Schwefelbaryt durch Salzſäure zu zerlegen, als es nöthig iſt, nicht zu viel von dieſer hinzuzufügen; da ſonſt derſelbe ebenfalls metalliſche Theile aufgelöſt enthält, die das auszuſcheidende ſalzſaure Baryt verunreinigen könnten.

β.

Bereitung des salzsauren Baryts durch Anwendung des salzsauren Kalks.

Man vermenge 2 Theile (2 Pfund) reinen feingepülverten Schwerspath (schwefelsaures Baryt) mit 1 Theil (1 Pfund) staubig trocknen gereinigten salzsauren Kalk schnell zur Verhütung des Feuchtwerdens, setze das Gemenge in einem geräumigen hessischen Schmelztiegel wohl bedeckt einer nach und nach bis zum Rothglühen steigenden Hitze in einem gut ziehenden Windofen aus, und erhalte die geschmolzene Masse unter öfterem Umrühren ½ St. in dieser Temperatur. Jetzt giesse man die geschmolzene Masse in einen eisernen Mörser aus und verwandle sie in ein mäsig feines Pulver, das man in ein irdenes, gläsernes oder zinnernes Gefäss, in welchem 6 Theile (6 Pfund) destillirtes Wasser sieden, schüttet. Im Augenblick des Hineintragens des Salzpulvers entferne man das Gefäs vom Feuer, und lasse sich nach einem etliche Mahl bewirkten schnellen Umrühren mit einem sauberen Glasstabe oder Röhre das Unaufgelöste vom Aufgelösten durch ruhiges Hinstellen absondern. So bald dieses erfolgt ist, so giesse man die überstehende Flüssigkeit durch ein dichtes leinenes Tuch, schütte nach dieser den Satz gleichfalls auf dasselbe, und suche durch Beyhülfe gelinden Pressens alle Salzlauge davon zu entfernen. Der Rückstand kann nun nochmahls einige Minuten mit 2 Pfund destillirtem Wasser geschüttelt und die Flüssigkeit, wie vorhin angeführt worden, von dem Salze getrennt werden. Sämmtliche nochmahls filtrirten Flüssigkeiten werden nun durchs Abrauchen bis zu einer Salzhaut in einem schicklichen irdenen oder zinnernen Gefäse und ruhiges 24 bis 48stündiges Hinstellen an einen kühlen Ort zum Krystallisiren befördert, und mit der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit so oft und so lange verfahren, als sich noch salzsaures Baryt absondert. Sämmtliche erhaltene Krystalle werden nun

durchs Abtrocknen auf Fliesspapier möglichst von anhängendem salzsauren Kalk und Strontion befreyet, in 2 bis 3 Theilen siedendem Wasser wieder aufgelöst, die Auflösung filtrirt, und, wie oft gemeldet, durch wiederholtes Verdunsten, ruhiges Erkalten das salzsaure Baryt von jeder Spur von salzsaurem Kalke und salzsaurem Strontion befreyet, in reinen weissen Krystallen dargestellt. Es wird gegen 1½ des angewendeten salzsauren Kalks (18 Unzen) betragen. Das in der Flüssigkeit, aus welcher das salzsaure Baryt geschieden worden ist, rückständige salzsaure Kalk kann immer zu einer neuen gleichen Benutzung behandelt werden. Der von der Ausziehung mit heissem Wasser gebliebene Rückstand enthält noch gegen die Hälfte des angewendeten Schwerspaths, und kann daher noch ein oder 2 und mehrere Mahle mit halb so viel und zuletzt immer weniger salzsaurem Kalk und Wasser als anfangs behandelt werden, wenn es darum zu thun ist, ihn zu benutzen, oder völlig zu zerlegen, welches aber bey der Wohlfeilheit des Schwerspaths nicht geradezu nöthig wird. Bey einem noch zweymahligen gleichen Behandeln des Rückstandes mit der Hälfte und dem vierten Theil salzsauren Kalks, und der erhaltenen Krystalle, wird man in allem, bey 2 Pfund angewendeten Schwerspath, 24 bis 27 Unzen reines salzsaures Baryt erhalten. Sollten die erhaltenen Krystalle des salzsauren Baryts metallhaltig seyn, welches jedoch der Fall selten oder nie seyn wird; so müssen sie, wie oben angeführt werden, ebenfalls durch glühendes Schmelzen, Kochen mit kohlenstoffsaurem Baryt und neues Krystallisiren behandelt werden u. s. f.

§. 335.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des salzsauren Baryts nach den beschriebenen Methoden.

a.

Der Vorgang bey der Entstehung des Schwefelbaryts, und bey der Zerlegung desselben durch eine Säure, ist bereits §. 301. erklärt; wird zur Zerlegung des Schwefelbaryts Salzsäure genommen, so ist der Erfolg im Ganzen derselbe, nur dass hier salzsaures Baryt entsteht, da dort sich das Baryt mit der Salpetersäure zum salpetersauren Baryt vereinigt. Wie es zugehe, dass das salzsaure Baryt bey einem behutsamen Hinzufügen der Salzsäure durch die sich entwickelnde Hydrothionsäure (Schwefelwasserstoffgas) von allen metallischen Stoffen gereinigt werde, ist schon §. 334 a. bemerkt worden; eben so, warum aus gleichem Grunde sowohl alles Schwefelbaryt zerlegt seyn müsse, als auch keine überschüssige Säure in die Mischung kommen dürfe. Die durch glühendes Schmelzen bewirkte Reinigung des noch metallischen salzsauren Baryts von metallischen Stoffen beruht darauf, dass das salzsaure Baryt im hohen Glühfeuersgrade unveränderlich ist, die gebildeten salzsauren Metallsalze und andere Salze, als salzsaures Eisen, Mangan, Kupfer, salzsaure Thonerde, Bittererde und mehrere andere aber theils verflüchtigt, theils zerstört und in Wasser unauflöslich gemacht werden, und daher durchs Auflösen des geglühten Salzes und durchs Filter getrennt werden können. Beym Sieden des salzsauren Baryts, welches noch einen Hinterhalt von fremden Stoffen besitzt, mit kohlenstoffsaurem Baryt, erfolgt die Abscheidung derselben theils durch die nähere Verwandtschaft des Baryts zu der mit jenen Stoffen verbundenen Salzsäure, theils durch die Verwandtschaft dieser mit der Kohlenstoffsäure des von der Salzsäure aufgenommenen Baryts und von der Unauflöslichkeit der ausgeschiedenen Stoffe. Die Trennung des salzsauren

Baryts von dem in der Flüssigkeit befindlichen salzsauren Natron (Kochsalz) und salzsauren Strontion beruht, wie die oben angeführte des salpetersauren Baryts, auf der geringern Auflöslichkeit des salzsauren Baryts als die der beiden andern Salze.

β.

Der Vorgang bey der Bildung und Ausscheidung des salzsauren Baryts beym Schmelzen des schwefelsauren Baryts mit salzsaurem Kalke und bey der weitern Behandlung der geschmolzenen Masse ist folgender: Wenn das schwefelsaure Baryt und das salzsaure Kalk in dem oben angeführten Verhältnisse mit einander geschmolzen werden, so entsteht eine homogene durchsichtige Masse, und durch gegenseitige Austauschung der Bestandtheile entsteht schwefelsaures Kalk und salzsaures Baryt; wird diese Masse im gepülverten Zustande möglichst schnell mit heissem Wasser ausgezogen, so wird ein grosser Theil des gebildeten salzsauren Baryts davon getrennt, und um so mehr, je schneller die Ausziehung geschehen kann; je länger aber die Auflösung des salzsauren Baryts mit dem abgeschiedenen schwefelsauren Kalk in Berührung bleibt, desto mehr wird wieder salzsaures Baryt durch die Verwandtschaft der Schwefelsäure im schwefelsauren Kalke auf dem nassen Wege zu dem Baryt des salzsauren Baryts in schwefelsaures Baryt verwandelt, welches eine Verbindung der Salzsäure des salzsauren Baryts und des Kalks des schwefelsauren Kalks zur Folge hat. Einer solchen Wiederherstellung des salzsauren Kalks und schwefelsauren Baryts und Zerlegung des salzsauren Baryts ist bey der gröfsten Schnelligkeit und Behutsamkeit, mit welcher man arbeitet, nie ganz zu entgehen, weil man nicht alle Berührungspunkte zwischen mehr angeführten Stoffen beym Auflösen ganz vermeiden kann. Die Absonderung des salzsauren Baryts vom salzsauren Kalk und salzsauren Strontion aus der Flüssigkeit beruhet ebenfalls auf der gerin-

gen Auflöslichkeit des salzsauren Baryts und der grofsen Auflöslichkeit des salzsauren Kalks und salzsauren Strontions. Die Ursache, dafs man auf dem angeführten Wege fast immer ohne weitere Bearbeitung ein von fremden Beymischungen reines Salz erhalten kann, beruhet theils darauf, dafs keine freye Säure ins Spiel kommt, wodurch die fremdartigen Stoffe, die der Schwerspath etwa enthalten könnte, auflöslich gemacht würden, theils darauf, dafs die etwa beym salzsauren Kalke schon befindlichen durch die Glühhitze verflüchtigt oder im Wasser unauflöslich gemacht werden.

§. 336.

Beschreibung der Eigenschaften des salzsauren Baryts.

Das salzsaure Baryt schiefst durch ruhiges Verdunsten und Abkühlen einer mäfsig gesättigten heifsen Auflösung in schönen, durchsichtigen und ungefärbten, geschobenen vierseitigen Tafeln oft mit abgestumpften Ecken und beym schnellen Erkalten in schuppigen Krystallen an, die einen bittern scharfen Geschmack besitzen, luftbeständig, in 3 Theilen kaltem und weniger als 2 Theilen siedendem Wasser auflöslich und in *Alkohol* unauflöslich sind. Im Glühfeuer schmelzen sie, ohne die Säure fahren zu lassen, unter Verflüchtigung des Krystallwassers, und nach Davy geht das salzsaure Baryt hierbey in Chlorinbaryum (Baryumchlorid) über, ganz auf die Art, wie oben beym salzsauren Kali beschrieben worden ist; und nach Bucholz und Rose enthalten sie $63\frac{3}{80}$ Baryt, $20\frac{17}{18}$ Salzsäure und 16 Krystallwasser in 100 Theilen. Durch Schwefelsäure und jedes schwefelsäurehaltige Salz wird es im aufgelöften Zustande zerlegt, indem es unauflösliches schwefelsaures Baryt fahren läfst, wegen welcher Eigenschaft es auch als ein gutes Reagens auf Schwefelsäure anzuwenden ist.

§. 337.

Prüfung des salzsauren Baryts auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen des salzsauren Baryts sind ungefähr folgende: 1) die durch salzsaures Eisen; 2) die durch salzsaures Mangan; 3) die durch salzsaures Kupfer; 4) die durch salzsaures Strontion; 5) die durch salzsaures Natron; 6) die durch salzsaure Alaunerde und salzsaure Bittererde, wenn das salzsaure Baryt nicht auf die beschriebene Art durchs Glühen, Kochen mit kohlenstoffsaurem Baryt und behutsames und wiederholtes Krystallisiren gereinigt dargestellt worden ist; Beymischungen, die theils von den Stoffen, welche dem Schwerspathe bisweilen beygemengt sind, durch ihre Verbindung mit der Salzsäure entstehen, theils bey der Arbeit selbst aus den Gefäßen u. dgl. herrühren können.

Die Verunreinigung durch salzsaures Eisenoxyd giebt, wenn sie bedeutend ist, schon die gelbe Farbe der Krystalle zu erkennen; bestimmter aber wird sie sich entdecken lassen, wenn Galläpfeltinctur in einer Auflösung davon einen schwarzen oder nur violetten Niederschlag bildet.

Die Verunreinigung durch salzsaures Mangan giebt, wenn sie bedeutend ist, der Niederschlag zu erkennen, welcher durch Aetzammonium in einer Auflösung eines solchen Salzes entsteht, und der anfangs weiss und beym Luftzutritt flohbraun erscheint.

Die Verunreinigung durch salzsaures Kupfer beweist, wenn sie bedeutend wäre, schon die mehr oder weniger grüne Farbe der Krystalle, noch mehr aber der Kupferniederschlag, den ein Eisenstab in einer Auflösung davon bewirkt.

Die Verunreinigung durch salzsaures Strontion lassen theils beygemengte kleine spiessige Krystalle erkennen, theils entdeckt sie die rothe Flamme, mit welcher

ein mit ſolchem ſalzſauren Baryt gekochter Alkohol brennt.

Die Verunreinigung durch ſalzſaures Natron erſieht man aus der eigenen vierſeitigen Trichterform der beygemengten Kochſalzkryſtalle; auch läſst ſich durchs Kochen eines ſolchen Baryts mit Alkohol, und aus der Beſchaffenheit des nach dem Verdunſten deſſelben bleibenden Rückſtandes, einiger Maaſsen auf die Beymiſchung von ſalzſaurem Natron ſchlieſsen, durchs Verpraſſeln in der Glühhitze aber keinesweges entdecken, da auch das ſalzſaure Baryt verpraſſelt.

Die Verunreinigung des ſalzſauren Baryts durch ſalzſaure Alaunerde, Bittererde oder Kalk zeigt die feuchte ſchmierige Beſchaffenheit, noch mehr aber der ſalzige Rückſtand, welchen man erhält, wenn man Alkohol mit etwas eines ſolchen ſalzſauren Baryts kalt ſchüttelt und in einer Glas- oder Porcellanſchale allmählig verdunſtet; ſchmeckt der Rückſtand ſchrumpfend, ſo iſt er ſalzſaure Alaunerde; ſchmeckt er bitterſalzig, etwas ſcharf, ſalzſaure Bittererde; und liefert er mit Schwefelſäure erhitzt Gyps, ſo iſt er ſalzſaures Kalk. Die Beymiſchung von metalliſchen Stoffen überhaupt *entdeckt* man beym Vermiſchen der Auflöſung des ſalzſauren Baryts mit hydrothionſäure- oder ſchwefelwaſſerſtoffgashaltigem Waſſer durch einen dunkelbraun, ſchwarz, oder auch wohl, wenn Arſenik gegenwärtig iſt, gelb gefärbten Niederſchlag; da hingegen das ſalzſaure Baryt damit bloſs einen weiſslichen oder gar keinen Niederſchlag bildet, wenn es rein von metalliſchen Stoffen iſt. Eine Beymiſchung von erdigen Stoffen beym ſalzſauren Baryt überhaupt läſst ſich dadurch erkennen, wenn durch Aetzammonium in der Auflöſung deſſelben im deſtillirten Waſſer ein mehr oder weniger bemerkbarer Niederſchlag oder Trübung erfolgt; denn Aetzammonium ſondert aus reinem ſalzſauren Baryt nichts aus. Sollte ein ſalzſaures Baryt, das mit Aetzammonium-

flüssigkeit eine blaue Flüssigkeit bildet, auf die vorhin angeführte Art keinen Kupferniederschlag liefern, so kann man auf die Gegenwart von Nickel schliessen, welches aber der Fall höchst selten seyn dürfte.

e) Vom salzsauren Ammonium.

Hydrochlorinsaures Ammonium.

(Salmiak. Kochsalzsaures flüchtiges Laugensalz. *Ammonium muriaticum. Sal ammoniacum. Alkali volatile salitum.*)

§. 338.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Der Salmiak gehört zu denjenigen wenigen Salzen, die schon in den frühern Zeiten bekannt waren und gebraucht wurden; wahrscheinlich wurde er jedoch sonst blos in Aegypten bereitet. Schon Dinon beym Athenäus, der 220 nach Christi Geburt lebte, führt an, dass Salmiak aus Aegypten nach Persien gesendet worden sey.

M. s. hierüber *Deipnosoph.* Lib. II. c. 29., und Wiegleb's Uebersetzung von Bergmann's *Primordiis chemiae.* Upsal. 1792, an mehrern Stellen.

Erst in neuern Zeiten wurde durch die Bemühungen mehrerer Reisenden: durch Lemere 1719, Pocock 1736, Hasselquist 1750 und Carsten Niebuhr 1762, die Verfahrungsart bey der Bereitungsart des Salmiaks in Aegypten ausgemittelt und ausser allen Zweifel gesetzt, dass er durch Sublimation des Russes von Kameelmiste in gläsernen Ballons gewonnen werde.

M. s. h. d. chem. Abhandl. d. franz. Akademie B. V. 499—513, und Crell's neues chem. Archiv B. II. 60. 79.; Po-

eock's Beſchreibung des Morgenlandes, 1 Th. Erlangen 1754. S. 400.; ſ. die Schriften der königl. ſchwediſchen Akademie d. Wiſſenſch. B. XIII. S. 251—274.; ſ. Carſten Niebuhr's Beſchreibung der Reiſe nach Arabien. Copenhagen 1774. S. 155 u. ſ. w.

Die Beſtandtheile des Salmiaks kannte Boyle ſchon im letzten Drittheile des 17ten Jahrhunderts und lehrte es aus Harngeiſt und Salzſäure zuſammenſetzen.

M. ſ. h. d. *Chemiſta Scepticus*. S. 549. 550.

1759 errichteten die Gebrüder Gravenhorſt in Braunſchweig die erſte Salmiakfabrik in Deutſchland, der bald mehrere in und auſserhalb Deutſchland nachfolgten.

M. ſ. h. die neueſten Entdeck. in d. Chemie, Th. IV. S. 79., u. die Nachrichten an d. Publicum, die Gravenhorſt'ſchen Fabrikprodukte betreffend. Braunſchweig 1769. 8.

Der Salmiak wird in neuern Zeiten auf verſchiedenen Fabriken auf ſehr mannigfaltige Weiſe gewonnen: entweder wird durch das aus gefaultem Urin oder aus Knochen durch Deſtillation gewonnene kohlenſtofffaure Ammonium, Alaun, Eiſenvitriol oder Kupfervitriol zerlegt und dadurch ſchwefelſaures Ammonium gebildet (auf welche Weiſe mit Anwendung des Kupfervitriols zugleich Braunſchweiger Grün in der Gravenhorſt'ſchen Salmiakfabrik gewonnen wird). Das auf dieſe verſchiedenen Arten gewonnene ſchwefelſaure Ammonium wird nun mit Kochſalz im aufgelöſten Zuſtande in Berührung geſetzt, dadurch durch Austauſchung der Beſtandtheile Glauberſalz und Salmiak gebildet, und beide Salze entweder durch Kryſtalliſation oder Sublimation von einander geſchieden; oder es wird mit dem auf die vorbeſchriebenen Arten gewonnenen kohlenſtofffauren Ammonium die entweder ſalzſaures Kalk oder ſalzſaure Bittererde enthaltende Kochſalzmutterlauge zerlegt, dadurch die mit der Salzſäure verbundenen Stoffe getrennt, und die Salzſäure mit dem Am-

monium zum Salmiak verbunden, der nun sowohl durch wiederholtes Kryſtallisiren als Sublimiren von den fremden Stoffen gereinigt wird.

Der auf Fabriken gewonnene, im Handel vorkommende Salmiak ist seiner Form und Beschaffenheit nach sehr verschieden: bald kommt er in mehr oder weniger von fremden Salzen reinen Kryſtallen, oder in zuckerhutförmigen Massen, wie der Braunschweiger, bald in festen sublimirten, 1 bis 2 Zoll dicken convex-concaven Broden oder Kuchen vor, die bald durch Ruſs schwarz und schmutzig, besonders von aussen, wie der ägyptische, bald weiſs und fast durchsichtig, wie der englische, salzgitterſche, schönebeckſche und von mehrern andern Salmiakfabriken, sind.

M. s. h. Göttling's Methode, Salmiak zu bereiten. Weimar 1782.; Demachy Laborant im Groſsen, Th. II. S. 355., und Delkeskamp chem. Untersuchung der Kochsalzmutterlauge. Cassel 1794.

§. 339.

Beste Darstellungsart des gereinigten salzsauren Ammoniums.

Es kommt zwar im Handel selbst ein gereinigtes salzsaures Ammonium (*Ammonium muriaticum depuratum*, *Flores salis ammoniaci*, *Sal ammoniacum depuratum*) vor, das bisweilen ganz rein ist; jedoch geht der Pharmaceut sicherer, wenn er die Darstellung desselben selbst übernimmt und dabey am besten auf folgende Art verfährt: In einem gläsernen oder wohlglasurirten irdenen Gefäſse werden 2 Theile Wasser zum Sieden gebracht, 1 Theil etwas in Stücken zerschlagener reiner sublimirter Salmiak hinzugefügt, die Auflösung durchs Umrühren mit einem hölzernen Spatel befördert, sie, wenn sie vollendet ist, zur Absonderung der schmutzigen Theile noch heiſs durch ein sauberes Filter gegossen und zum Kryſtallisiren 24 Stunden an einen kühlen Ort gestellt. Hierauf giesse man die rückständige Flüssigkeit von den Kryſtallen ab, trockne letz-

täre auf sauberem Fliefspapier, verdunfte die Auflösung bis zu dem Punkte, bey welchem etwas davon erkaltet Kryftalle fahren läfst, ftelle fie aufs neue zum Kryftallifiren an einen kühlen Ort und trockne die Kryftalle wie vorhin. Mit der rückftändigen Flüfsigkeit verfahre man, wie angezeigt worden, fo oft, als fich noch reine Kryftalle des falzfauren Ammoniums ausfcheiden. Sämmtliche erhaltene Kryftalle hebe man in faubern Gläfern gegen Schmutz, Rauch und Staub wohl verwahrt auf. Bey der Reinigung des Salmiaks auf die angezeigte Art kann man fich auch, wenn fie im Grofsen gefchehen mufs, eines Keffels von feinem Zinn bedienen, wenn man dabey fo fchnell als möglich verfährt und die Auflöfung nicht darin erkalten läfst. Beffer ift aber immer der Gebrauch von irdenen oder gläfernen Gefäfsen bey diefer Arbeit; denn bey einem langen Berühren der Salmiakauflöfung im zinnernen Gefäfse wird etwas Zinn aufgelöft.

§. 340.

Befchreibung der Eigenfchaften des falzfauren Ammoniums.

Das falzfaure Ammonium zeichnet fich durch einen eigenen fcharfen und ftechenden, gewiffer Maafsen urinöfen Gefchmack aus. Es kryftallifirt in ungefärbten doppelt gefiederten Kryftallen, die eine Anhäufung von Tetraëdern find, oder in vierfeitigen Säulen mit vierfeitigen Endfpitzen. Es ift luftbeftändig, in noch nicht 3 Theilen (2,72) kaltem und, etwa fo viel als es wiegt, heifsem Waffer auflöslich. Es läfst fich verflüchtigen, ohne zerlegt zu werden, und fublimirt bey fchwachem Feuer zu lockern Kryftallen (Salmiakblumen, *Flores falis ammoniaci*) und bey ftärkerem Feuer zu dichten Kuchen oder Broden, ohne einen Rückftand zu hinterlaffen oder zerlegt zu werden. Es hat die Eigenfchaft, andere Metalle mit zu verflüchtigen, und enthält nach Rofe in 100 Theilen 56,66 Ammonium und Waffer und 43,34 Salzfäure.

§. 341.

§. 341.

Prüfung des gereinigten salzsauren Ammoniums auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verfälschungen oder Verunreinigungen des gereinigten salzsauren Ammoniums, wenn es nicht, wie dies oft der Fall mit dem im Handel vorkommenden ist, durch Auflösung des sublimirten gewonnen worden ist, sind: 1) die durch salzsaures Natron; 2) die durch schwefelsaures Natron; 3) die durch schwefelsaures Ammonium.

Die erste Verunreinigung, die durch salzsaures Natron, erfährt man, wenn man etwas des einer solchen Verunreinigung verdächtigen salzsauren Ammoniums in einem Schmelztiegel glüht, und dabey ein rein salzig schmeckender Rückstand bleibt, der aufgelöst mit salpetersaurem Silber geronnener Milch ähnliche Flocken liefert.

Die zweyte Verunreinigung legt sich zu Tage, wenn bey gleicher Behandlung ein bittersalziger Rückstand bleibt, der in destillirtem Wasser aufgelöst, durch salzsaures Baryt einen weissen Niederschlag fallen läst.

Die dritte Verunreinigung, die durch schwefelsaures Ammonium, entdeckt man, wenn beym Glühen eines einer solchen Verfälschung verdächtigen Salmiaks kein Rückstand bleibt; aber doch eine Auflösung desselben in destillirtem Wasser mit salzsaurem Baryt einen starken weissen Niederschlag oder Trübung giebt.

Zu bemerken ist es übrigens, dass bisweilen im Handel ein verfälschtes salzsaures Ammonium vorkommt, das nichts als eine eingedickte Masse von Kochsalz ist; ein Betrug, der leicht zu erkennen ist.

f) Vom eisenoxydhaltigen salzsauren Ammonium.

Eisenoxydhaltiges hydrochlorinsaures Ammonium.

(Eisensalmiak oder eisenhaltiger Salmiak. Eisenhaltige Salmiakblumen. *Ammonium muriaticum martiatum. Flores salis ammoniaci martialis.*)

§. 342.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das eisenoxydhaltige salzsaure Ammonium wird von Basilius Valentinus in der letzten Hälfte des 15ten Jahrhunderts zuerst angeführt.

M. s. hierüber dessen Schlussreden seiner Schriften S. 55.

Späterhin wurde es in den Schriften mehrerer anderer alten Chemiker unter allerhand mystischen Namen angeführt, als: philosophische Säure, *aroph Paracelsi*, *aroma philosophorum*, *flos auri* u. s. w., und zu seiner Bereitung wurde bald der ausgesüsste Rückstand von der Destillation des Eisen- oder Kupfervitriols genommen, daher es oft von sehr verschiedener Beschaffenheit und Wirkung war; bis man theils durch die gefährlichen Wirkungen des kupferhaltigen, theils durch die Farbe aufmerksam wurde, das kupferhaltige und das eisenoxydhaltige von einander zu unterscheiden, und dieses *Ens martis* und jenes *Ens veneris* zu nennen, unter welchem gemeinschaftlichen Namen vorher beide genommen wurden.

M. s. h. Boerhave *Elementa chemiae*, II. 395.

Bis auf die neuesten Zeiten war die Bereitung des eisenoxydhaltigen salzsauren Ammoniums zu umständlich und kostspielig, und die Vorschriften dazu zu unbestimmt und so verschieden, als die Autoren selbst. Bald wurde

reguliniſches Eiſen, bald deſſen Oxyde, als Blutſtein, Eiſenvitriolrückſtand u. dergl. mit dem Salmiak, bald mit einem zu geringen, bald mit einem zu groſsen Zuſatz von Eiſen oder Eiſenoxyd zu ſublimiren vorgeſchrieben; ſo daſs der Zuſatz des Eiſens und Eiſenoxyds zur Bereitung dieſes Salzes oft bis zu gleichen Theilen oder der Hälfte des Salmiaks ſtieg; wodurch der gröſste Theil dieſes zerſtört wurde, von welchem allen man ſich durch die Vergleichung der ältern Dispenſatorien leicht belehren und überzeugen kann. Indeſſen kannte doch ſchon Caſpar Neumann im erſten Drittheile des 18ten Jahrhunderts den Vorgang bey der Bereitung des eiſenoxydhaltigen ſalzſauren Ammoniums für die damahligen Zeiten genau, und fand 1 Theil Blutſtein oder Eiſen hinreichend, um 12 Theile Salmiak beym Sublimiren in geſättigt orangefarbenes eiſenoxydhaltiges Ammonium zu verwandeln.

M. ſ. hierüber deſſen *Praelectiones chemicae*, 1740. S. 1550.

1770 zeigte Wiegleb das Fehlerhafte des bisherigen Verfahrens bey der Bereitung des Eiſenſalmiaks, das vorzüglich in dem zu groſsen Zuſatze vom eiſenoxydhaltigen Stoffe beruhe, und wobey der gröſste Theil Salmiak zerſtört werde, indem die Säure des Salmiaks an das Eiſenoxyd trete und dadurch das Ammonium frey werde, und ſchrieb dazu auf 16 Theile Salmiak entweder 2 Theile Blutſtein oder $\frac{1}{2}$ Theil aus dem Eiſenvitriol durch Kali niedergeſchlagenen Eiſenoxyds oder 1 — $1\frac{1}{4}$ Eiſenfeile, und in einem oder dem andern Falle das Gemenge mit 2 Theilen Salzſäure vor dem Sublimiren zuſammen zu reiben vor, bey welcher Vorſchrift er in Rückſicht der Wahl des Eiſenoxyds aus dem Vitriol und des Zuſatzes der Salzſäure Doſſie folgte.

M. ſ. hierüber Wiegleb's Handbuch der Chemie, 2te Ausgabe 2ter Th. 1786. S. 563; ſ. deſſen kleine phyſ. chem. Abhandl. S. 125; ſ. Doſſie geöffnetes Laboratorium S. 578.

übersetzt aus dem Englischen durch Königsdörfer 1760, und stark vermehrt und verbessert in d. 2ten Auflage 1785 durch Wiegleb.

Dieses Verfahren Wiegleb's wurde nachher mit wenigen Abänderungen fast allgemein angewendet; da man aber oft gefunden hatte, dass auch durch dieses Verfahren sehr oft ein sehr ungleich gefärbtes eisenoxydhaltiges Ammonium erhalten wurde, so regte sich der Wunsch bey manchem Chemiker und Pharmaceuten, ein besseres Verfahren auszumitteln, um dieses Mittel auf einem leichtern Wege darzustellen. Unter den verschiedenen Bemühungen, diesen Zweck zu erreichen, waren die von Schiller die glücklichsten, zu Folge welcher Schiller 1787 ein Verfahren beschrieb, dieses Salz auf dem nassen Wege zu bereiten, nach welchem 1 Theil Salmiak in Wasser gelöst mit $\frac{1}{4}$ einer mit Eisen gesättigten Salzsäure zur Trockne eingedickt wurde.

M. s. hierüber Crell's chemische Annalen 1787. I. 240.

War nun auch dieses Verfahren Schiller's auf keine richtige Ansichten von der Natur des Eisensalmiaks gegründet und anfangs nicht von tadelfreyer Beschaffenheit, so hat es doch den Weg gebahnt zur bessern und leichtern Bereitung eines gleichförmigen eisenoxydhaltigen salzsauren Ammoniums, so sehr es auch anfangs verkannt und so viel auch für und gegen die Brauchbarkeit desselben gesprochen wurde.

Dörfurth, der späterhin gleich andern Chemikern wohl einsah, dass zur Gewinnung eines gleichförmig beschaffenen Eisensalmiaks der Weg der Sublimation theils zu mühsam sey, theils selten ausreiche, fand ebenfalls den nassen Weg dazu vorzüglicher und schrieb dazu sublimirtes salzsaures Eisenoxyd vor, in welchem Zustande das Eisen in dem Eisensafran gedacht werden muss, da Schiller nur salzsaures Eisenoxydul dazu

angewendet hätte, wodurch sein Präparat etwas von dem des sublimirten Eisensalmiaks verschieden ausfallen musste. Zu Folge des von Dörfurth 1803 bekannt gemachten verbesserten Schiller'schen Verfahrens werden 15 Theile feingepülvertes salzsaures Ammonium mit 1 Theile in 2 Theilen destillirtem Wasser aufgelösten sublimirten salzsauren Eisenoxyde innigst gemengt, und das Gemenge in einem Glasmörser auf dem Stubenofen wieder getrocknet: ein Verfahren, das, wenn dazu nicht das ebenfalls schwierig darzustellende sublimirte salzsaure Eisenoxyd, sondern ein durchs Auflösen erhaltenes angewendet, und die Mischung vorher zur innigen Vermischung der Stoffe in einen völlig aufgelösten Zustand zu setzen vorgeschrieben worden wäre, unverbesserlich seyn würde; weil es stets ein gleiches und kräftiges Präparat liefern würde.

M. s. hierüber d. neue deutsche Apothekerbuch, 2ter Th. 1ste Abth. Leipzig 1803. 8. 509.

Roloff war es, der 1804 die Bereitung des Eisensalmiaks auf nassem Wege ebenfalls lehrte, ihre ganze Vorzüglichkeit vor der auf dem trocknen Wege durch die Sublimation zeigte, und dazu 16 Theile salzsaures Ammonium mit 1 Theile in vollkommenes salzsaures Eisenoxyd auf nassem Wege verwandeltes Eisen auflöste, in einer Porcellanschale zur Trockne verdunstete, und dadurch ein klein krystallisches orangerothes Salz erhielt. Bey Gelegenheit der angezeigten Bereitung dieses Salzes entdeckte auch Roloff, dass sich ein trocken bleibendes eisenoxydhaltiges salzsaures Ammonium, ausser dem durchs Eindicken erhaltenen, durch Krystallisation in würflichten Krystallen von dunkler Orangefarbe gewinnen lasse, und machte ausserdem noch mehrere diesen Gegenstand aufklärende Erfahrungen.

M. s. hierüber das Berlinische Jahrbuch f. d. Pharmacie u. s. f. für das Jahr 1804. S. 259 u. f.

Bucholz, der 1806 auch viele Verſuche über die Erfahrungen Roloff's anſtellte, klärte dieſen Gegenſtand noch mehr auf, und zeigte unter andern, daſs ſich zwar ein trocken bleibendes eiſenoxydhaltiges ſalzſaures Ammonium durch die Kryſtalliſation in ſchönen geſchobenen Würfeln von ſchöner orangerother Farbe darſtellen laſſe, daſs aber die Procedur zur Gewinnung des in Rede ſtehenden Salzes deshalb nicht anwendbar ſey, weil man nicht nur ſowohl faſt bey jeder Kryſtalliſation an Eiſengehalt verſchiedene Kryſtalle erhalte, ſondern auch das erhaltene Eiſenſalz ſelbſt im gefärbteſten Zuſtande ſehr wenig Eiſenoxyd enthalte, und folglich nicht ſo wirkſam ſeyn könne, als das durchs Eindicken erhaltene. Aus dieſem Grunde und wegen der beſtändigen Gleichförmigkeit, welche ein durchs Eindicken erhaltener Eiſenſalmiak erhält, zog er letzteres Verfahren jenem durch die Kryſtalliſation vor, und lehrte, daſs, wenn man 1 Theil in ſalzſaures Oxyd verwandeltes Eiſen mit 32 Theilen Salmiak durchs Auflöſen und Verdunſten zu Eiſenſalmiak bearbeite, man ein Salz erhalte, das, in einem mit Wachspapier und Schreibpapier verbundenen Glaſe an einem trocknen Orte aufgehoben, lange trocken bleibe, eine geſättigt rothgelbe Farbe beſitze und immer einen beſtimmten Gehalt von ſalzſaurem Eiſen enthalte; ferner, daſs man dieſes Salz auf dem naſſen Wege dunkler orangeroth erhalte, wenn man auf 16 Theile ſalzſaures Ammonium 1 Theil in rothes Eiſenoxyd verwandeltes Eiſen nehme; jedoch habe dieſes Salz eine weit gröſsere Neigung zum Feuchtwerden. Um ein mittleres Verhältniſs von ſalzſaurem Eiſenoxyde zwiſchen dieſer und jener angeführten Menge ſalzſauren Eiſenoxyds anzuwenden, dürfte es allerdings gut ſeyn, auf 16 Theile ſalzſaures Ammonium 1 Theil ſalzſaures vollkommenes Eiſenoxyd zu nehmen. Bey Gelegenheit dieſer Verſuche fand Bucholz aufs neue, wie unvortheilhaft und unſicher die Gewinnung des Eiſenſalmiaks durch Sublimation ſey.

M. f. hierüber Buchholz Abhandlung über diesen Gegenstand im Berlinischen Jahrbüche für die Pharmacie, 1806. S. 178 — 206.

§. 343.

Beste Bereitungsart des eisenoxydhaltigen salzsauren Ammoniums.

Um das eisenoxydhaltige salzsaure Ammonium (*Ammonium muriaticum martiatum*) zu bereiten, wird folgender Maafsen am besten verfahren: 16 Theile gereinigtes salzsaures Ammonium und 1 Theil salzsaures Eisenoxyd, wie es (§. 364.) zu bereiten vorgeschrieben worden ist, löse man in einem gläsernen oder porcellanenen Gefäfse durch 48 Theile siedendes Wasser auf, filtrire, wenn es nöthig, die Auflösung, dafs sie klar erscheine, verdunste sie hierauf in einer Porcellan- oder gläsernen Abrauchschale unter beständigem Umrühren mit einem gläsernen oder porcellanenen Spatel zur vollkommenen Trockne und hebe das erhaltene zu einem feinen Pulver geriebene, satt orangegelb gefärbte noch warme Salz in einer mit wohl eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen trocknen, etwas erwärmten Glasflasche wohl verwahrt, an einem trocknen Orte gehörig bezeichnet, auf.

§. 344.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des eisenoxydhaltigen Ammoniums.

Wenn salzsaures Ammonium mit salzsaurem Eisenoxyde in aufgelöstem Zustand versetzt und zur Trockne verdunstet wird, so entzieht das salzsaure Ammonium dem salzsauren Eisenoxyde, so wie es beym Verdunsten sich hieraus zu krystallisiren genöthigt wird, einen Antheil salzsaures Eisenoxyd mit Ueberschufs an Oxyd und bildet damit eine dreyfache Verbindung, und das übrige salzsaure Eisenoxyd bleibt unvereinigt mit einem Ueberschufs von Säure in der Flüssigkeit aufgelöst, bis es end-

lich durch fortgesetztes Verdunsten ebenfalls eine feste Gestalt annimmt und den gröfsten Theil freye Säure verliert. Das erhaltene Salz ist demnach ein Gemenge aus einer dreyfachen Verbindung von Salzsäure, Ammonium und Eisenoxyd und aus salzsaurem Eisenoxyd mit etwas Säureüberschufs, wenn das Salz nicht scharf genug getrocknet worden ist. Dieser Ueberschufs von salzsaurem Eisenoxyde giebt dem erhaltenen Eisensalmiak die Neigung feucht zu werden, daher es wohl gegen den Zutritt feuchter Luft in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden mufs. Das Verdunsten der Salzmasse in porcellanenen oder gläsernen und nicht in eisernen oder silbernen Gefäfsen ist deshalb nöthig, damit der Oxydationszustand des Eisenoxyds nicht verändert werde; denn wird das eisenoxydhaltige salzsaure Ammonium in eisernen oder silbernen Gefäfsen behandelt, so wird dem Eisenoxyde ein Theil seines Sauerstoffs durch das Eisen oder Silber entzogen und es geht dadurch in den Zustand des Eisenoxyduls zurück, in welchem Zustande es den Salmiak nur schwach gelb färbt. Aus gleichem Grunde darf man sich auch nicht eines eisernen Spatels beym Eindicken der Salzmasse zum Umrühren bedienen.

§. 345.

Beschreibung der Eigenschaften des eisenoxydhaltigen salzsauren Ammoniums.

Das eisenoxydhaltige salzsaure Ammonium besitzt eine lebhaft gesättigte orangegelbe Farbe, riecht safranartig, schmeckt scharf, stechend und eisenhaft zusammenziehend, aber nicht sauer; es zieht an der Luft, so wie das durch Sublimation gewonnene, Feuchtigkeit an, wird aber durch langes Stehen in Berührung mit atmosphärischer, Ammonium enthaltender Luft wieder trocken. Im Sonnenlichte wird es blässer, erlangt aber die vorige Farbe im Schatten wieder. Durch Glühhitze

wird es verflüchtigt, und zu gleicher Zeit erleidet es eine theilweise Zerlegung; denn zuerst verflüchtigt sich fast blofs reines ungefärbtes salzsaures Ammonium, hierauf kommt etwas eisenhaltiges und im Fortgange der Verflüchtigung sublimirt ein immer an Eisenoxyd reicherer Eisensalmiak als der vorhergehende war, so dafs zuletzt lauter salzsaures Eisenoxyd sublimirt und ein salzsaures Eisenoxyd mit Ueberschufs an Oxyd zurück bleibt. In 3 Theilen kaltem Wasser ist es auflöslich, und verdunstet man die Auflösung zum Kryställisationspunkte, so findet ebenfalls eine Zerlegung desselben Statt; denn anfänglich kryställisirt beynahe blofser reiner Salmiak, der bey der zweyten und dritten Kryställisation allmählig etwas gefärbt erscheint, ganz zuletzt kryställisirt erst ein orangeroth gefärbter Salmiak in gehobenen Würfeln und als Rückstand bleibt salzsaures Eisen mit etwas überschüssiger Säure. Der Alkohol zieht einen Theil salzsaures Eisenoxyd aus und bildet damit eine goldgelbe Flüssigkeit. Mit Galläpfeltinctur wird es gesättigt schwarz gefärbt. Nach Bucholz und Rolöff enthält es ein dreyfaches Salz aus Ammonium, Salzsäure und Eisenoxyd und nächstdem auch salzsaures Eisenoxyd.

§. 346.

Prüfung des eisenoxydhaltigen salzsauren Ammoniums auf mögliche Verunreinigungen.

Die Verunreinigungen, welchen ein eisenoxydhaltiges salzsaures Ammonium ausgesetzt seyn könnte, sind wohl nur folgende: 1) wenn ein durch Sublimation gewonnenes, nur wenig Eisenoxyd enthaltendes Salz vorräthig gehalten wird; 2) wenn zur Bereitung dieses Salzes nach der angeführten Art ein blofses salzsaures Eisenoxydul und kein salzsaures Eisenoxyd angewendet wurde; und 3) wenn das zur Bereitung des eisenoxydhaltigen salzsauren Ammoniums angewendete salzsaure Eisenoxyd kupferhaltig war, und es folglich Kupfer enthielte.

Die erste Verunreinigung giebt die blasse ungleiche Farbe und die Form der Bruchstücke zu erkennen.

Auf die zweyte läfst ebenfalls die blasse grünlich gelbe Farbe und eine pulverige Form schliefsen.

Die dritte aber, die durch Kupfer, entdeckt man durch den Kupferüberzug, der bey einem einige Minuten dauernden Hineintauchen eines blanken Eisenstabes in eine Auflösung dieses Salzes in Wasser auf demselben entsteht.

Uebrigens läfst sich aus der Vergleichung eines Eisensalmiaks mit den oben angeführten Eigenschaften leicht bestimmen, ob er richtig bereitet worden sey, besonders darf er keine überschüssige Salzsäure enthalten, welche Verunreinigung durch den Geruch und Geschmack, so wie durch weifse Dämpfe bey Annäherung mit Ammonium befeuchteter Papiere leicht zu erkennen seyn dürfte.

g) Vom salzsauren Queckfilberoxydul.

Chlorinige Queckfilber.

(Mildes salzsaures Queckfilber. Versüfstes Queckfilber. Versüfster Queckfilbersublimat. Calomel. Queckfilberpanacee. *Hydrargyrum muriaticum oxydulatum. Hydrargyrum muriaticum mite. Mercurius dulcis. Mercurius sublimatus dulcis. Calomel* s. *Calomelas. Panacea mercurialis. Aquila alba. Manna metallorum. Panchymagogum minerale.*)

§. 347.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das salzsaure Queckfilberoxydul oder milder versüfster Queckfilbersublimat (*Hydrargyrum muriaticum oxydulatum*) scheint zuerst Oswald Kroll 1609 zu bereiten gelehrt zu haben; je-

doch kommt es auch schon 1608 in den Schriften von Beguin vor und wird *Draco mitigatus* genannt.

M. s. hierüber Bergmann *de primordiis chemiae in ejus opuscul. physic. et chemic.* Vol. IV. p. 101. und Beguin *tirocinium chemicum.*

Le Mort lehrte 1696 dieses Salz ohne Queckfilbersublimat zu bereiten, indem er dazu lebendiges Queckfilber mit Kochsalz zu vermischen, und das Gemisch mit dem doppelten Gewichte Colcothar zu sublimiren vorschrieb.

M. s. h. Jacob le Mortii *chymia med. physic.* p. 158. hinter dessen *chym. ver. nobil. et util.* Lugd. Bat. 1696. 4.

1735 theilten die Herausgeber der ältern *Pharmacopoea edinburg.* diejenige Vorschrift zur Bereitung des milden salzsauren Queckfilberoxyduls mit, zu Folge welcher 4 Theile ätzender Queckfilbersublimat mit 3 Theilen Queckfilber sublimirt werden sollten, und die auch späterhin von vielen ausgezeichneten Chemikern, als Lewis, Dossie, Wiegleb, Hagen, Göttling, Gren, Westrumb, Hahnemann, Trommsdorff und mehreren anderen als die beste, besonders in Rücksicht des Verhältnisses der dabey anzuwendenden Materialien, in ihren chemischen Werken angeführt wurde; wenn auch übrigens andere Schriftsteller, Dispensatorien, Pharmacopöen und dergl. oft ein so verschiednes Verhältnis der Materialien vorschrieben, als sie selbst verschieden waren, wovon man sich durch die Einsicht in viele ältere und neuere Dispensatorien und chemische Schriften überzeugen kann.

M. s. über jene Vorschrift unter andern Schriften die ältere *Pharmacopoea edinburgensis* von 1755. p. 186.; s. Lewis allgemeines englisches Dispensatorium II. 654.; s. Dossie *dispens. laid. open.* und die Uebersetzung davon S. 288.; s. Wiegleb's Handbuch d. Chemie, 2te Ausgabe, II. 216., und dessen mit Schlegel herausgegebenes deutsches Apothekerbuch, 5te Aufl. II. 468. Hagen's Lehrbuch der Apotheker-

kunst, 4te Aufl. II. 196. Göttling's praktische Vortheile und Verbesserungen, 1ste Sammlung, S. 167. Gren's Pharmacologie, II. 263. Westrumb's Handbuch der Apothekerkunst, VI. 144. Hahnemann's Apothekerlexicon, II. 2te Ausgabe. Trommsdorff's pharmaceutische Experimentalchemie §. 61.

Baumé machte 1772 bekannt, dass er die Erfahrung gemacht habe, jedes sublimirte salzsaure Queckſilberoxydul enthalte im Pfunde $\frac{1}{2}$ bis 1 Quentchen ätzendes salzsaures Queckſilberoxyd, und dass es nöthig sey, zur Absonderung dieser nachtheiligen Beymischung jenes Präparat zu zerreiben und mit Salmiakwasser auszukochen. Dieser Angabe von Baumé widersprach Wiegleb 1791 ganz bestimmt, und versicherte, gar oft deshalb Versuche angestellt, aber nie eine solche schädliche Beymischung gefunden zu haben.

M. s. hierüber d. *Gazette salutaire* von 1772. No. 2. und 5.; ingleichen das neue Hamburgische Magazin B. XIV. S. 291—500., und Wiegleb's Geschichte der Chemie, 2ter Band, 1791. S. 120—121.

1778 lehrte Scheele das milde salzsaure Queckſilberoxydul auf nassem Wege durch Zerlegung einer Auflösung von Queckſilber in Salpetersäure durch eine Auflösung von Kochsalz zu gewinnen, worauf er wahrscheinlich durch eine frühere Erfahrung Boerhave's, Lemery's und Neumann's über diesen Gegenstand geleitet worden war. Von Vielen wurde dieses Verfahren Scheele's als sehr brauchbar gefunden, andere Chemiker aber glaubten nicht, dass sich dadurch ein reines Präparat angezeigter Art gewinnen lasse. Buchholz suchte daher dieses Verfahren Scheele's nicht nur bestimmter zu machen, sondern zeigte 1801 und 1807, dass sich bey einem richtigen Verfahren allerdings ein gutes und reines mildes salzsaures Queckſilberoxydul darstellen lasse, wozu er auch das unten angeführte verbesserte Verfahren vorschrieb.

M. f. die *Kongl. Vetenskap. acad. Handling. f. ar* 1778. Vol. 4. No. 70—73., und Scheele's ſämmtliche phyſiſche und chemiſche Werke von Hermbſtädt, 2ter Band, VIII. S. 163—168.; f. Bucholz u. Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 9ter Bd. 1801. S. 58—67., und Bucholz Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker f. 1807. S. 71—77.

1792 zeigte Hagen, daſs zur Gewinnung eines guten milden ſalzſauren Queckſilbers das mühſame und gefährliche innige Zuſammenreiben des ätzenden ſalzſauren Queckſilberoxyds mit dem Queckſilber unnöthig ſey; indem zur Gewinnung eines milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls ſchon hinreiche, auf das gepülverte, in das Sublimirgefäſs gegebene ätzende ſalzſaure Queckſilberoxyd Queckſilber zu ſchütten und das Ganze wie gewöhnlich zu ſublimiren. Dieſes Verfahren wurde von Lichtenberg 1804 uneingeſchränkt richtig befunden; allein Bucholz, der zwar durch mehrere Verſuche fand, daſs ſich wirklich beide Stoffe noch vor dem Sublimiren zu dem milden ſalzſauren Queckſilberoxydul am Boden des Sublimirgefäſses vereinigen, fand auch, daſs doch auch zugleich ein ſtärkerer Antheil als nach dem gewöhnlichen Verfahren ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd und Queckſilber unverändert vorher in die Höhe ſteige, ehe das milde ſalzſaure Queckſilberoxydul entſtehe, welche Stoffe folglich beide zur Verunreinigung des ſpäter ſublimirenden milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls Veranlaſſung geben müſsten. Er hält daher das ältere Verfahren durch vorheriges Zerreiben der zu ſublimirenden Stoffe, das durch gehöriges Befeuchten mit Waſſer ganz gefahrlos wird, für das ſicherſte.

M. ſ. hierüber Hagen's Lehrbuch der Apothekerkunſt, 4te, vermehrte Auflage, II. S. 390. Lichtenberg im Berliniſchen Handbuche für die Pharmacie für 1804. S. 179 u. f.; und Bucholz Taſchenbuch für Scheidekünſtler und Apotheker, 1807. S. 89—107.

1793 erſchien das von Bonz und Benthly früher angegebene Verfahren zur Bereitung des milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls, durch Hermbſtädt verbeſſert, welchem zu Folge 8 Theile reines Queckſilber mit eben ſo viel Schwefelſäure in weiſses ſchwefelſaures Queckſilberoxyd verwandelt, hierauf dieſes mit 6 Theilen Queckſilber zerrieben, die erhaltene Maſſe mit 9 Theilen verpraſſeltem Kochſalz innigſt vermengt und das Ganze alsdann ſublimirt werden ſollte. Von dieſer Vorſchrift zeigte 1804 Lichtenberg, daſs ſie für den Apotheker weit weniger vortheilhaft ſey, als die gewöhnliche mit Anwendung von ſalzſaurem Queckſilberoxyd und Queckſilber.

M. ſ. hierüber Hermbſtädt's Grundriſs der Experimentalpharmacie, II. 1793. S. 294., und Lichtenberg in dem Berliniſchen Jahrbuch für die Pharmacie u. ſ. w. für 1804. S. 179 u. f.

1799 ſchrieben die Verfaſſer der *Pharmacopoea boruſſica*, ohngeachtet die mehreſten neuern Chemiker 3 Theile Queckſilber auf 4 Theile ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd, als das richtige zur Bereitung *eines* guten milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls *anzuwendende* Verhältniſs gefunden hatten, bey welchem ſich ſchon ein guter Theil überſchüſſiges Queckſilber beym Sublimiren ausſcheide, auf 4 Theile ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd $3\frac{1}{2}$ Queckſilber zu nehmen vor. Bucholz rechtfertigte 1801 das ältere Miſchungsverhältniſs, und zeigte, daſs ſich bey Befolgung der Vorſchrift der preuſsiſchen Pharmacopöe nur mit vieler Mühe ein von dem überſchüſſigen Queckſilber freyes Präparat erhalten laſſe; eine Angabe, die Lichtenberg 1804 vollkommen beſtätigte; wodurch auch wahrſcheinlich die Herausgeber der zweyten und dritten Ausgabe der Preuſsiſchen Pharmacopoea dieſes Miſchungsverhältniſs ebenfalls gegen das frühere, von ihnen angegebene, auszutauſchen, bewogen worden ſind.

M. f. hierüber die *Pharmacopoea boruſſica* 1799. S. 166.; Bucholz in Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 9. B. 2. St. 1801. S. 53—57., und Lichtenberg im Berliniſchen Jahrbuche für die Pharmacie 1804. S. 179 u. f.

Die Miſchung dieſes Salzes iſt erſt durch die Bemühungen der neuern Chemiker, die dem Syſteme Lavoiſier's zugethan waren und vorzüglich durch Chenevix 1802 aufgeklärt worden. Die wahre Natur deſſelben ſcheint jedoch erſt Humphry Davy dargethan zu haben, nach welchem dieſer Stoff eine Verbindung des Queckſilbers mit Chlorin iſt, mit Ueberſchuſs an Queckſilber, chloriniges Queckſilber (Queckſilberchloridul).

M. ſ. hierüber Chenevix *on oxygenized and hyperoxygenized muriatic acids. Philoſoph. Transactions* 1802. Davy Elemente des chem. Theils d. Naturwiſſ. überſ. von Wolf, S. 408.

§. 348.

Beſte Bereitungsart des chlorinigen Queckſilbers (milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls) durch die Sublimation.

Das beſte Verfahren, das chlorinige Queckſilber (mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul) durch die Sublimation (*Hydrargyrum muriaticum mite per ſublimationem*) zu bereiten, iſt folgendes: Man nehme 4 Theile ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd (Queckſilberſublimat), zerreibe es, mit Waſſer befeuchtet, in einem Serpentinmörſer gröblich fein, füge hierauf 3 Theile reines Queckſilber hinzu, und reibe beides ſo lange mit einander, bis ſich keine Queckſilberkügelchen mehr bemerken laſſen. Während des Reibens muſs man theils zur Verhütung des höchſt gefährlichen Stäubens der giftigen Maſſe, theils zur Beförderung der ſchnellern Vereinigung beider Stoffe, ſolche von Zeit zu Zeit mit Waſſer befeuchten. Iſt die hinreichend geriebene Maſſe wieder gehörig ge-

trocknet, so schütte man sie nach der Menge derselbe in 8, 12 bis 16 Unzen zu halten fähige Mixturgläse von gutem gleichförmigen, nicht körnigen Glase oder zu dicker Beschaffenheit des Bodens, damit sie nicht beym Erhitzen reissen, und etwas weiter Mündung, so hinein, dass die Gläser nur zu $\frac{1}{4}$, höchstens $\frac{1}{3}$ davon angefüllt, und die Wände der Flaschen oder Gläser nicht von der hineingeschütteten Masse verunreinigt werden. So zugerichtet stelle man die gefüllten Gläser in eine gut ziehende Sandkapelle so ein, dass erstens nur 1 bis höchstens $1\frac{1}{2}$ Querfingerbreit hoch Sand unter jedem Glase bleibe, zweytens die Gläser bis fast am Halse vom Sande umhüllt werden, und gebe hierauf behutsam mässiges Kohlenfeuer, damit erst allmählig die Sandkapelle, die Gläser und ihr Inhalt gehörig erwärme und die Gläser nicht durch zu schnelles Erhitzen reissen. Ist alles gehörig erwärmt, so verstärke man das Feuer allmählig bis zur Verflüchtigung des Inhalts; und ist die Erhitzung so weit fortgesetzt worden, dass das wenige sich anfangs sublimirt habende überschüssige Queckssilber und vielleicht auch ätzendes salzsaures Queckssilberoxyd entweder den ganz obersten Raum des Gefäses eingenommen hat, oder selbst nebst noch mit einem *Antheile* zurückgehaltenem Wasser verflüchtigt worden ist, so verstopfe man die Mündung der Gläser mit vorher eingepassten, etwas erwärmten Kreidestöpseln und entferne möglichst schnell, jedoch behutsam, mit einem erwärmten eisernen Stabe und dergl. den Sand ein Paar Zoll hoch von dem obern Theile der Gläser, zur Abkühlung und Beförderung der Verdichtung des nun sublimirenden salzsauren Queckssilberoxyduls, zu welchem Zwecke auch die Sublimirgläser $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll im Sandbade behutsam in die Höhe gehoben werden können, besonders wenn etwa die sublimirende Salzmasse zu stark herausdampfen sollte. So unterhalte man die zum Sublimiren des Inhalts nöthige gleichförmige Hitze so lange, bis man den Boden des Gefäses glühend und leer sieht.

Wäh-

Während des Sublimirens ist es nöthig, öfters die Stöpsel zu lüften, und wenn die Mündung oder die in der Mitte des Sublimats befindliche Oeffnung anfangen sollte, verschlossen zu werden; mit einem sauberen spitzigen eisernen Stäbchen oder sonst einem schicklichen Instrumente die Oeffnung zu erweitern, damit nicht etwa die stärker ausgedehnt werdenden Dämpfe der sublimirenden Masse das Gefäss zersprengen, falls sie keinen Ausweg finden sollten. So wie man nun bemerkt, dass die Sublimation der Materie in einem Glase beendigt ist, so ziehe man das Glas schnell heraus und befeuchte die Stellen, wo die sublimirte Materie sitzt, mit kaltem Wasser, wodurch das Glas Risse bekommt und die Absonderung desselben sehr leicht von dem Sublimate bewirkt werden kann. Hat man auf diese Art die Sublimation aller Gläser beendigt und den Sublimat von dem Glase getrennt, so sondere man ihn, wenn es nöthig ist, von den durch Queckfilber beschmutzten Theilen, die man zu einer neuen Sublimation aufbewahre, und hebe ihn unter obigem Namen wohl gegen Staub, Licht und schwefelige Dämpfe verwahrt auf. Nach Nothdurft reibe man den Sublimat zum feinsten unfühlbaren Pulver unter öfterem Befeuchten mit Weingeist zur Verhütung des leicht schädlich werdenden Stäubens, und prüfe das zerriebene auf einen Sublimatgehalt, wie unten (§. 352.) angeführt worden ist. Sollte solcher Statt finden, so wasche man das Pulver mit 6 Mahl so viel als es dem Gewichte nach beträgt, heissem Wasser, in welchem auf ein Pfund 2 Drachmen reines salzsaures Ammonium aufgelöst worden sind, durch anhaltendes bis zum Erkalten fortgesetztes Umschütteln in einer Glasflasche aus, giesse hierauf die Salzflüssigkeit nach erfolgtem Absetzen wieder ab und wasche den Rückstand noch 1 bis 2 Mahl mit eben so viel destillirtem Wasser aus, sammle ihn auf ein sauberes Filter, troekne ihn im Schatten, und hebe ihn, wie vorhin gemeldet, mit präparirtes mildes salzsaures Queckfilberoxydul (Hy-

drargyrum muriatic. mite praeparatum s. *laevigatum*, *Mercurius dulcis praeparatus*) bezeichnet, auf.

Man wird bey diesem Verfahren beynahe so viel Produkt erhalten, als Materialien dazu verwendet wurden.

Sollte während des Sublimirens etwa unglücklicher Weise eines der Gläser zerspringen, so ziehe man solches möglichst schnell aus dem Sande, lege es in ein bereit stehendes zu bedeckendes Gefäss und entziehe sich den dadurch verursacht werdenden, das Laboratorium füllenden gefährlichen Queckfilberdämpfen.

§. 349.

Beste Bereitungsart des chlorinigen Queckfilbers (milden salzsauren Queckfilberoxyduls) durch die Niederschlagung.

Man nehme gleiche Theile (von jedem 1 Pfund) reines Queckfilber und reine rectificirte Salpetersäure von 1,250 Eigenschwere, gebe beide in einen Glaskolben, oder sonst nach der Menge der behandelt werdenden Materien, in ein anderes so geräumiges gläsernes Gefäss, dass es nur zur Hälfte von den darin zu behandelnden Materien gefüllt werde und stelle beides an einen kühlen Ort von 15° Reaumur. Kann man hier keine Auflösung des Queckfilbers durch sich entwickelnde Salpetergasblasen mehr gewahr werden, so setze man das Gefäss mit den genannten Stoffen an einen wärmern Ort von 30° bis 40° Reaumur, und zuletzt, wenn sich salpetersaures Queckfilberoxydul auszuscheiden anfängt, zur Wiederauflösung dieses, Aufgelöfthalten des gebildeten salpetersauren Queckfilberoxyduls und Beförderung der Auflösung des noch unaufgelöften Queckfilbers in ein Sandbad, und erhalte das Ganze darin bis ans Sieden erhitzt so lange, bis ein Theil des salpetersauren Queckfilberoxyds selbst in der Hitze sich wieder auszuscheiden anfängt, und das Queckfilber bis auf ein Weniges aufgelöft ist. Jetzt setze man der Mischung un-

gefähr halb ſo viel als ſie beträgt, heiſses deſtillirtes Waſſer hinzu, bringe ſie völlig zum Sieden und tröpfle allmählig ſo lange etwas reine Salpeterſäure hinzu, bis alles Salzige wieder klar aufgelöſt worden iſt. Während deſſen, daſs man die Auflöſung auf dieſe Art beſorgt, mache man eine filtrirte Auflöſung von ſo viel ſalzſaurem Natron (Pfund) als man Queckſilber in Arbeit genommen hat, in 6 Mahl ſo viel ſiedendem Waſſer als es ſelbſt beträgt (6 Pfund); gebe ſie heiſs in einen ſteinernen wohlglaſurirten Topf und gieſse allmählig, wenn die Salzlöſung nur noch mäſsig heiſs iſt, in einem dünnen Strahl unter beſtändigem und fleiſsigem Umrühren die Auflöſung des Queckſilbers hinzu, jedoch mit der Behutſamkeit, daſs kein unaufgelöſtes Queckſilber mit hinzukomme. Nachdem man das Umrühren einige Minuten anhaltend fortgeſetzt hat, ſo laſſe man den Niederſchlag ruhig ablagern, gieſse den gröſsten Theil der überſtehenden Flüſſigkeit in ein anderes Gefäſs ab, ſuche die rückſtändige Salzlauge durch 2 oder 3mahliges Abwaſchen mit ſo viel deſtillirtem Waſſer als das abgegoſſene Flüſſige betrug, noch davon zu trennen, und gieſse die Abwaſchflüſſigkeiten zu der erſten Salzflüſſigkeit. Zu dem im Topfe befindlichen Niederſchlage ſetze man, nachdem man ihn, wenn der Topf kein Erhitzen aushalten kann, in einen Glaskolben gethan hat, eine Auflöſung von Salmiak, die auf jedes Pfund angewendetes Queckſilber eine Unze Salmiak in zwey Pfund heiſsem Waſſer aufgelöſt enthält, ſetze das Ganze zu einem 2 bis 3ſtündigen Sieden ins Sandbad, waſche hierauf den Niederſchlag mit 6 bis 8 Mahl ſo viel Waſſer als er beträgt, 2 bis 3 Mahl zur Entfernung aller Salzigkeit aus, gebe ihn auf ein Filter von ſauberem Flieſspapier, trockne ihn hierauf im Schatten und hebe ihn zerrieben, wie oben beym ſublimirten angegeben worden iſt, mit dem Namen: **mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul durch Niederſchlagung**, oder **Scheele's mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul**.

(*Hydrargyrum muriaticum oxydulatum mite praecipitatum s. Scheelii*) bezeichnet, auf. Er wird etwas mehr, als man Queckſilber dazu angewendet hat, betragen.

Jetzt vermiſche man die ſämmtlichen Abwaſchflüſſigkeiten der ganzen Arbeit, füge noch auf jedes Pfund in Arbeit genommenes Queckſilber 1 Unze Salmiak hinzu, und ſetze behutſam ſo lange eine Auflöſung von gereinigtem kohlenſtoffſäuerlichen Natron hinzu, als noch ein weiſser Niederſchlag erfolgt, der alsdann durch ruhiges Abſetzen, Abgieſsen und wiederholtes Auswaſchen von jeder Salzigkeit befreyet, auf ein Filter geſammelt und im Schatten gehörig getrocknet als ammoniumhaltiges ſalzſaures Queckſilberoxyd aufgehoben werden kann. Es wird gegen den 6ten bis 8ten Theil des bearbeiteten Queckſilbers betragen.

§. 350.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ſublimirten und niedergeſchlagenen chlorinigen Queckſilbers (milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls).

a.

Der Vorgang bey der Bereitung des chlorinigen Queckſilbers (milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls) durch Sublimation iſt folgender: Wenn ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd und Queckſilber mit einander einem hinreichenden Hitzgrade ausgeſetzt werden, ſo erfolgt eine Verbindung beider Stoffe, und ganz natürlich entſteht jetzt ein neues aus beiden zuſammengeſetztes Produkt, welches nach der ältern Anſicht ſo viel Sauerſtoff und Salzſäure zuſammen enthält als das vorige allein, oder mit andern Worten: es entſteht durch Vertheilung des Sauerſtoffs des Queckſilberoxyds des ätzenden ſalzſauren Queckſilberoxyds zwiſchen dem Queckſilber dieſes und dem neu hinzugeſetzten ein un-

vollkommenes Queckſilberoxyd oder Queckſilberoxydul, welches mit der Salzſäure zu dem neuen Produkte in Verbindung tritt; oder nach Davy's Theorie vertheilt ſich das Chlorin des Queckſilberſublimats zwiſchen dem Queckſilber, mit welchem es bereits verbunden war, und der neuen hinzugefügten Portion Queckſilber; und es entſteht folglich eine chlorinige Queckſilberverbindung. Ehe dieſe Vereinigung der beiden Stoffe und Bildung des neuen Produkts Statt findet, ſo verflüchtigt ſich anfangs bey einer geringern Hitze etwas Queckſilber und ätzendes Queckſilberoxyd, die das bey der ſtärkern Hitze ſpäter ſublimirende chlorinige Queckſilber (mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul) verunreinigen könnten, wenn ſie nicht anfangs durch beynahe gänzliches Umhüllen des Deſtillirgefäſses mit Sande verjagt würden. In ſtärkerer Hitze verflüchtigt ſich nun auch das gebildete chlorinige Queckſilber (mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul), verdichtet ſich und legt ſich an die kältern Stellen des Sublimirgefäſses an. Wenn man das Feuer gehörig regiert hat, ſo wird man ſelten oder nie nöthig haben, den Sublimat nochmahls mit Queckſilber zu ſublimiren, ſondern auf einmahl iſt alles Chlorinqueckſilber (ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd) in chlorinige Queckſilber (mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul) verwandelt, und es iſt Thorheit, den ältern Vorſchriften zu Folge, den erhaltenen Sublimat noch 2 und mehrere Mahle mit etwas Queckſilber zu ſublimiren, um ein von ätzendem Sublimat reines Präparat zu gewinnen, wenn man ſonſt nur reinlich verfuhr und nicht eine neue Sublimation etwa deshalb vornimmt, um es von anhängenden Queckſilberkügelchen zu reinigen. So wie es noch gröſsere Thorheit war, wenn die ältern Chemiker ein ſchon reines mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul noch 6 Mahl ſublimirten und es alsdann Calomel nannten, in der Vorausſetzung, es ſey ein von dem vorigen verſchiedenes Produkt, und wenn ſie ein einer 9- und mehrmahligen Sublimation für ſich unterworfenes und

mit dem vierten Theil Alkohol 20 Tage digerirtes salzsaures Queckſilber merkurialiſche Panacee nannten; denn ſie glaubten, das Präparat ſey in ſeiner Natur verändert, und wuſsten nicht, daſs es durch öfteres Sublimiren ſelbſt wieder zerlegt werden könne. Durch das Auskochen eines, ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd enthaltenden, milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls mit Salmiak und Waſſer, wird die Auflöſung und Abſonderung jener ſchädlichen Beymiſchung ſchneller und vollſtändiger als mit bloſsem Waſſer bewirkt, denn der Salmiak bildet mit dem ätzenden ſalzſauren Queckſilberoxyde eine dreyfache leicht auflösliche Verbindung, Alembrothſalz, und zugleich bleibt das Präparat auch weiſser, da es beym Behandeln mit bloſsem Waſſer graulich wird.

Die Aufbewahrung des Präparats gegen das Licht iſt deshalb nöthig, weil es durch dieſes eine Zerlegung erleidet, einen Theil Chlorin, oder nach der ältern Lehre Salzſäure und Sauerſtoff verliert und dadurch grau wird. Das Sublimiren mehr genannten Präparats in mehrern kleinern Gläſern iſt deshalb dem in einem gröſsern Gefäſse vorzuziehn, weil, falls ja ein Glas beym Erhitzen zu Grunde gienge, doch alsdann nicht das Ganze oder zu viel verloren geht.

β.

Der Vorgang bey der Bereitung des chlorinigen Queckſilbers (milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls) durch die Niederſchlagung iſt folgender: Durch das mäſsige und allmählige Erwärmen des Queckſilbers in dem angegebenen Verhältniſſe wird eine Auflöſung des Queckſilbers bewirkt, in welcher ſich dieſes gröſstentheils nur unvollkommen oxydirt oder oxydulirt mit der Salpeterſäure verbunden befindet, ſo daſs nur ein kleiner Theil als vollkommenes Oxyd darin vorhanden iſt. Wird dieſe Auflöſung, in welcher das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul durch Hülfe eines überſchüſſigen An-

theils Salpeterſäure aufgelöſt gehalten wird, allmählig in eine warme Auflöſung von ſalzſaurem Natron getragen, ſo erfolgt eine Austauſchung der Beſtandtheile beider Salze; das Queckſilberoxydul und Queckſilberoxyd verbinden ſich mit der Salzſäure des ſalzſauren Natrons, wobey die Verbindung des Queckſilberoxyduls als unauflösliches ſalzſaures Queckſilberoxydul zu Boden fällt, und die des Queckſilberoxydes mit der Salzſäure aufgelöſt bleibt, während die Salpeterſäure ihres Theils an das Natron des ſalzſauren Natrons tritt und damit ſalpeterſaures Natron bildet, das aber nie als ein ſolches wegen eines Hinterhaltes von Queckſilber mediciniſche Anwendung finden darf. Durch das Digeriren mit Salmiakwaſſer, wird das dem Niederſchlage etwa beygemiſchte ätzende ſalzſaure Queckſilberoxyd, welches aber ſelten oder nie bey dem angegebenen Verfahren der Fall ſeyn kann, wieder ausgeſchieden und auflöslich gemacht, und durch das Auswaſchen die Reinigung des Präparats vollendet. Fleiſsiges Umrühren muſs bey der Miſchung der Auflöſungen deshalb Statt finden, damit theils der Niederſchlag fein zertheilt ausfalle, theils die gegenſeitige Zerlegung der Stoffe vollkommen geſchehe; aus gleichem Grunde muſs auch die Zumiſchung der Queckſilberauflöſung zu der Auflöſung des Kochſalzes in einem dünnen Strahle und langſam geſchehen; denn bey einem ſtärkern Zumiſchen ohne ſorgfältiges Umrühren kann leicht ein Salpeterturpeth (unauflösliches ſalpeterſaures Queckſilber mit Ueberſchuſs an Oxydul) entſtehn und die Miſchung verunreinigen, oder wenigſtens der Niederſchlag klümprig werden. Die Entſtehung des ammoniumhaltigen ſalzſauren Queckſilberoxyds beym Vermiſchen des, ſalpeterſaures Natron, ſalzſaures Queckſilberoxyd und Salmiak enthaltenden Abſüſsewaſſers durch kohlenſtoffſaures Natron findet ſeine Erklärung §. 355., ſo wie auch Mehreres der Bereitung des in Rede ſtehenden Präparats theils in α dieſes §., theils §. 95., beſonders am letztern Orte in

Betreff des Vorgangs bey der Bildung des salpetersaure Queckſilberoxyduls erklärt worden iſt. Nach der Davy'ſchen Theorie findet die Bildung des chlorinigen Queckſilbers durch die Niederſchlagung dadurch Statt, daſs die durch wechſelſeitige Austauſchung der Beſtandtheile an das Queckſilberoxydul getretene Salzſäure durch den Sauerſtoff des Queckſilberoxyduls, der ſich mit dem Waſſerſtoff der Salzſäure zu Waſſer verbindet, zerlegt wird, und das Chlorin der Salzſäure mit dem metalliſchen Queckſilber zum chlorinigen Queckſilber vereinigt.

§. 351.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ſublimirten und präcipitirten chlorinigen Queckſilbers (milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls).

Das ſublimirte chlorinige Queckſilber (mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul) iſt ungefärbt ſilberglänzend, durchſcheinend und kryſtalliniſch, beſteht aus langſtrahligen vierſeitigen Prismen, die vierſeitig zugeſpitzt ſind und bey ſtärkerer Sublimirhitze gleichſam zuſammengeſchmolzen erſcheinen; beym Reiben mit einem harten Körper zeigt es einen gelben Strich und liefert auch ein gelblich weiſses Pulver. Durch die Einwirkung des Sonnenlichts wird dieſes Präparat allmählig ſchwärzlich. Es phosphorescirt beym Zerbrechen lebhaft, iſt unſchmackhaft und ſelbſt im kochenden Waſſer faſt und in Alkohol ganz unauflöslich. Durch wiederholte Sublimation ſoll es allmählig zum Theil wieder in ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd verwandelt werden. Nach Chenevix enthält es 88,5 Procent Queckſilberoxydul und 11,5 Procent Salzſäure in ſeiner Miſchung; nach Davy hingegen iſt es eine Verbindung aus gleichen Verhältniſstheilen Chlorin und Queckſilber, oder in 100 Theilen aus 85,6 Queckſilber und 14,4 Chlorin. Von dem ätzenden ſalzſauren Queckſilberoxyde unterſcheidet es ſich durch einen weit geringern Gehalt an Säure und Sauerſtoff, oder nach Davy durch eine ge-

ringere Quantität Chlorin. Beym Reiben mit aufgelöften reinen Alkalien wird das Queckſilberoxyd ſchwarz ausgeſchieden. Durchs Kochen mit concentrirter Salpeterſäure wird es in ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd verwandelt.

Das durch Niederſchlagung gewonnene chlorinige Queckſilber (mildes ſalzſaures Queckſilberoxydul) beſitzt eine ſehr weiſse Farbe und höchſt fein pulverige Beſchaffenheit, ſo daſs man nichts Kryſtalliniſches darin bemerken kann. Uebrigens beſitzt es die Eigenſchaften des ſublimirten, und liefert durch Sublimation auch daſſelbe Präparat.

§. 352.

Prüfung des chlorinigen Queckſilbers (milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls) auf mögliche Verunreinigungen.

Die möglichen Verunreinigungen des chlorinigen Queckſilbers (milden ſalzſauren Queckſilberoxyduls) ſind folgende: 1) die durch ätzenden ſalzſauren Queckſilberſublimat, wenn zu ſeiner Gewinnung nicht genug Queckſilber angewendet worden, oder ſonſt nicht reinlich auf die angezeigte Art verfahren war; 2) die durch überſchüſſiges Queckſilber; 3) die durch Salpeterturpeth, bey dem durch Niederſchlagung gewonnenen, wenn die Miſchung nicht, wie angeführt worden, bewirkt worden iſt.

Die Verunreinigung durch ätzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd läſst ſich folgender Maaſsen entdecken: Man zerreibe etwas des zu prüfenden Stoffs zum feinſten Pulver, wenn er ſich nicht ſchon gepülvert befindet, hierauf übergieſse man 1 Drachme davon mit 6 Drachmen Weinalkohol, laſſe beides bis zur Hälfte des Alkohols ſieden, filtrire die Flüſſigkeit vollkommen klar, vermiſche ſolche mit 8 Mahl ſo viel deſtillirtem Waſſer, und ſetze hierauf der Miſchung eben ſo viel Kalkwaſſer

als sie beträgt, hinzu; erfolgt hierdurch ein röthlicher oder gelber Niederschlag, so ist die Gegenwart von ätzendem salzsauren Queckfilberoxyd dargethan; findet gegentheils kein Niederschlag Statt, selbst dann kein dunkler, wenn man der Mischung ein Paar Drachmen schwefelwasserstoffgashaltiges Wasser und einige Tropfen reine Salzsäure zugemischt hat, so ist keine Spur davon zugegen.

Die zweyte Verunreinigung, die durch regulinisches Queckfilber, lehrt der Augenschein an dem sublimirten ungepülverten und zum Theil die graue Farbe des gepülverten, die jedoch auch durch die Einwirkung des Sonnenlichts und durch das Auswaschen mit heissem Wasser entstanden seyn kann.

Die dritte Verunreinigung, die durch Salpeterturpeth, läßt sich entdecken, wenn man etwas eines, einer solchen Verunreinigung verdächtigen Präparats sublimirt, und sich dabey gelbliche oder röthliche nach Salpetersäure riechende Dämpfe entwickeln, welches der Fall auch beym Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure seyn kann, wenn eine Verunreinigung durch Salpeterturpeth Statt findet.

h) Vom salzsauren Queckſilberoxyde.

Chlorinqueckſilber.

(Aetzendes salzsaures Queckſilber. Aetzſublimat. Corroſiviſches Queckſilberſalz. Freſſender Sublimat. Weiſser merkurialiſcher Corroſiv. Oxydirt salzsaures Queckſilber. *Hydrargyrum muriaticum corroſivum. Mercurius ſublimatus albus* ſ. *corroſivus. Acidum ſalis mercurio non perfecte ſaturatum. Hydrargyrum ſalitum. Hydrargyrus muriaticus. Muriaticum hydrargyratum. Murias hydrargyri corroſivus.*)

§. 353.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Der ätzende Queckſilberſublimat, welchen nach einigen Schriftſtellern die Chineſen ſchon lange vor Ankunft der Europäer in ihrem Lande gekannt haben ſollen, und deſſen Entdecker bis jetzt noch nicht ausgemittelt werden konnte, wurde zuerſt von Geber im achten Jahrhundert angeführt und ſeiner Bereitungsart nach beſchrieben, nach welcher 1 Theil Queckſilber und 2 Theile zur Röthe gebrannter Vitriol, 1 Theil calcinirter Alaun, $\frac{1}{2}$ Theil Kochſalz und $\frac{1}{4}$ Theil Salpeter zuſammen ſublimirt werden ſollte.

M. ſ. *Liber de invent. veritat.* Bernae 1545. p. 720.

Rhazes, Avicenna und mehrere andere ältere Chemiker befolgten im Weſentlichen daſſelbe Verfahren, nur daſs ſie theils die Verhältniſſe auf mannichfache Art abänderten, theils einen und den andern Stoff weglieſsen oder auch zuſetzten. — Im Jahr 1700 machte Kunkel ſeine Bereitungsmethode dieſes Präparates bekannt, und ſie iſt bis jetzt noch die beſſere unter den bekannten, ſo daſs ſie nicht nur in viele chemiſche und pharmaceutiſche Handbücher, ſondern auch in die *Pharmacopoea boruſſica* aufgenommen worden iſt; ihr zu-

folge ſollen 12 Theile Queckſilber mit 20 Theilen concentrirter Schwefelſäure in einer Retorte ſo lange erhitzt werden, bis alles Queckſilber in trocknes ſchwefelſaures Queckſilber verwandelt worden iſt; ſodann letzteres mit gleich viel getrocknetem Kochſalze genau gemengt, und das Ganze in einem Sublimirgefäſse der Sublimation unterworfen werden.

M. ſ. Kunkel *laboratorium chymicum*, edit. 3. Hamburgae 1758. Cap. VIII. p. 242. *Pharmacopoea boruſſica* (1805) S. 112.

1769 machte Monnet ein Verfahren bekannt, dieſes Präparat auf naſſem Wege zu bereiten, nach welchem er eine Auflöſung von 2 Pfund Queckſilber in Salpeterſäure mit einer Auflöſung von 2 Pfund Kochſalz verſetzte, und zum Kryſtalliſiren brachte, oder zur erſtgedachten Auflöſung ſo lange Salzſäure ſetzte, bis der entſtandene Niederſchlag wieder aufgelöſt war, und dann das Ganze ebenfalls zum Kryſtalliſiren beförderte, wodurch Austauſchung der Beſtandtheile, wie im erſtem Falle ſalpeterſaures Natron und Aetzſublimat, und im letztern dieſes bloſs allein entſteht, welche verſchiedenen Salze wegen ihrer verſchiedenen Auflöslichkeit in Waſſer und ſehr unterſchiedenen Kryſtallform leicht von einander zu trennen ſeyn ſollten.

M. ſ. *Acta academ. ſcientiar. ſuecic.*

Ein noch anderes Verfahren des Queckſilberſublimats durch Sublimation machte Fiedler 1786 bekannt, nach welchem 1 Theil ſalpeterſaures Queckſilberoxyd, 2 Theile verpraſſeltes Kochſalz und eben ſo viel calcinirter Vitriol genau gemengt und dann in einem Sublimirgefäſse der Sublimationshitze ausgeſetzt werden ſollten.

M. ſ. Almanach für Apoth. und Scheidekünſtler. 1787. S. 48.

1802 machte Schmidt-Phiſeldeck ein Verfahren bekannt, dieſes Präparat auf naſſem Wege zu be-

eiten, welchem wahrscheinlich das Monnet'sche Verfahren zum Grunde lag. Diesem gemäfs sollten 2 Unzen Queckfilber mit 3 Unzen 3 Drachmen Schwefelfäure in fchwefelfaures Queckfilber verwandelt, und dieſes fodann mit 5½ Unze Kochfalz und der nöthigen Menge Waſſer in einer Retorte gekocht, und alles Flüſſige bis zur Trockne abgezogen werden; dann die rückſtändige Maſſe zweymahl durch 24 Unzen Weinalkohol ausgezogen, die entſtandene abfiltrirte Auflöſung aus einer andern Retorte bis zur Trockne abdeſtillirt, fodann der gebliebene Rückſtand in ſiedendem Waſſer gelöſt, und durchs Abkühlen der aufgelöſte Aetzſublimat kryſtallifirt gewonnen werden.

M. ſ. v. Crell's chemiſche Annalen, 2. Band. 1802. S. 189. 190. Bucholz Almanach für Apotheker und Scheidekünſtler für 1804. S. 250.

§. 354.

Beſte Darſtellungsart des ätzenden Sublimats.

Obwohl nun der Aetzſublimat eins von denjenigen Präparaten iſt, welche ſelbſt zu bereiten der Pharmaceut nie oder doch ſehr ſelten veranlaſst wird, ſo können doch gegentheils auch Fälle eintreten, wo man von ihm die Bereitung eines ächten Sublimats verlangt; in dieſem Falle dürfte es am zweckmäſsigſten ſeyn, das im vorigen §. beſchriebene Kunkel'ſche, in der preuſsiſchen Pharmacopöe (1813. S. 112.) aufgenommene Verfahren anzuwenden. 12 Theile von fremden Metallen gänzlich freyes Queckfilber werden in einer ſchicklichen Retorte mit 20 Theilen concentrirter Schwefelfäure bis zur Trockne erhitzt, die hierdurch erhaltene weiſse trockne Salzmaſſe des ſchwefelſauren Queckfilbers mit gleichen Theilen getrockneten Kochſalzes aufs innigſte gemengt; ſodann mit dem Gemenge ein Kolben bis zum dritten Theile ſeines Inhalts angefüllt, im Sandbade bis zur Wölbung in Sand geſetzt, hierauf durch allmählig

verstärktes Feuer die Sublimation eingeleitet und vollendet, worauf der obere, den Sublimat enthaltende Theil des Kolbens so weit auf eine schickliche Weise abgekühlt wird, als der Sublimat reicht. Unter Beobachtung der gröfsten Behutsamkeit mufs nun der Sublimat gesammelt und in genau signirten Gefäfsen aufbewahrt werden. Sollte während der Arbeit durch ein unglückliches Ohngefähr das Sublimationsgefäfs springen, und dadurch die Gesundheit und das Leben der Arbeiter gefährden; so bleibt nichts weiter zu thun übrig, als das Destillirgefäfs nebst Inhalt so schnell als möglich aus dem Feuer zu entfernen und sich bis zum völligen Erkalten entfernt davon zu halten. Sollte ein Destillirapparat unversehens platzen, so bleibt nichts als die schnellste Flucht übrig. Um die Nachtheile zu verhüten, die aus dem Einathmen kleiner Antheile der Dämpfe des ätzenden Queckfilbersublimats entstehen könnten, so entwickle man vermittelst schicklicher Antheile Salzsäure aus in Wasser zertheiltem Schwefelkalke an dem benöthigten Orte und in gehöriger Menge Schwefelwasserstoffgas, so dafs nach Belieben und Nothdurft mehrere derjenigen Personen, welche unglücklicher Weise Aetzsublimatdämpfe eingeathmet haben, durch die Reaction der letztern alle Folgen hintertreiben können.

§. 355.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Darstellung des Aetzsublimats.

Wenn man das schwefelsaure Queckfilber, das auf die angeführte Art bereitet worden ist, und zum Theil dadurch entsteht, dafs beym Erhitzen des Queckfilbers mit Schwefelsäure ein Theil dieser Säure ihren Sauerstoff verliert, welchen sie an das Queckfilber abtritt, damit schwefelsaures Queckfilberoxyd bildend, mit gleich viel trocknem salzsauren Natron vermischt, das Ganze bey allmählig verstärktem Feuer behandelt, so erfolgt durch

die gegenseitige Einwirkung der Stoffe eine Austauschung der Bestandtheile derselben, indem die Schwefelsäure des schwefelsauren Queckfilbers an das Natron des salzsauren Natrons tritt, dessen Salzsäure entbindet, deren Wasserstoff sich mit dem Sauerstoffe des Queckfilberoxydes zu Wasser verbindet, und somit die Entstehung des Aetzsublimats aus Chlorin und Queckfilber veranlasst, welche Verbindung durch die angewendete Hitze vom schwefelsauren Natron getrennt wird, welches letztere Salz jedoch nicht anders angewendet werden kann, als zur Glasfabrication. Nach der ältern Theorie ist die Entstehung des Queckfilbersublimats in dem vorliegenden Falle blofs das Resultat der Verwandtschaften der beiden Grundlagen mit den Säuren.

§. 356.

Beschreibung der Eigenschaften des Aetzsublimats.

Der Aetzsublimat ist weifs, durchscheinend, und wird gewöhnlich in dichten halbkugeligen strahligen Massen erhalten. Aus seiner Lösung in Wasser jedoch kryftallisirt er in platten vierseitigen, an den Enden zugeschärften, an der Luft beständigen Kryftallen. Er hat einen herben, metallischen, ätzenden Geschmack, und wirkt auf den Organismus als das heftigste Gift. Er erfordert zu seiner Lösung 16 Theile kaltes und 2—3 Theile siedendes Wasser, so wie 4 Theile Alkohol. In der Hitze ist er flüchtig und daher sublimirbar. Durch die bekannten Säuren wird er nicht zersetzt, sondern nur im Wasser löslicher gemacht; nur durch Gallusäure und Hydrothionsäure wird das Queckfilber abgeschieden, und durch feuerbeständige Alkalien und Kalkwasser gelbe oder pomeranzenfarbne, von Ammoniak weifse Niederschläge hervorgebracht. Durch Licht, arabisches Gummi, Zucker, Extracte, fette und ätherische Oele, Harze und Alkohol wird er zersetzt und zum Theil in mildes salzsaures Queckfilber verwandelt. Nach Davy

besteht er aus 74,8 Queckfilber und 25,2 Chlorin; nach den ältern Angaben hingegen aus 82 Queckfilberoxyd und 18 Salzfäure.

§. 357.

Prüfung des Aetzfublimats auf mögliche Verunreinigungen und Verfälfchungen.

Zu den Verunreinigungen oder Verfälfchungen, welchen der Queckfilberfublimat unterworfen feyn kann, möchten wohl nur die durch milden Queckfilberfublimat und die durch weifsen Arfenik, wenn unfer Präparat ein Gegenftand des Handels war, anzunehmen feyn. Die erftere, die durch milden Queckfilberfublimat, im Falle, wenn ein unrichtiges Verhältnifs bey der Mifchung der angewendeten Materialien genommen wurde, wird fich leicht entdecken laffen, wenn der zum feinften Pulver zerriebene Sublimat beym Schütteln und Erwärmen mit der vier- bis fechsfachen Menge Alkohol einen pulverigen Rückftand hinterläfst, welcher beym Abreiben mit Kalkwaffer fchwärzlich gefärbt wird. Die zweyte Verfälfchung, welche jedoch nur im Fall, dafs der Sublimat im gepülverten Zuftande im Handel vorkommt, *gedacht* werden kann, nemlich die durch weifsen Arfenik, läfst fich entdecken, wenn ein einer folchen Verfälfchung verdächtiger Sublimat im feingepülverten Zuftande wiederholt ebenfalls mit der vier- bis fechsfachen Menge Alkohol fiedend ausgezogen, endlich einen weifsen Rückftand hinterläfst, welcher bey der weitern Prüfung vorzüglich durch die knoblauchartigen Dämpfe beym Erhitzen auf glühenden Kohlen die Gegenwart des Arfeniks zu erkennen giebt.

1) Vom ammoniumhaltigen salzsauren Queckſilberoxyde.

(Weiſser Queckſilberniederſchlag. Weiſser Präcipitat. *Hydrargyrum ammoniato-muriaticum praecipitatum. Hydrargyrum muriaticum praecipitatum. Mercurius praecipitatus albus.*)

§. 358.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Das ammoniumhaltige ſalzſaure Queckſilberoxyd wurde bereits im 13ten Jahrhundert von Lull zu Palma nova und auf Majorka entdeckt. Er bereitete es ſchon durch Niederſchlagung aus einer Miſchung aus ſalpeterſaurer Queckſilberauflöſung und Salmiak durch Potaſchenkaliauflöſung.

M. ſ. hierüber d. *Experiment. nov.* XVI. bey Mangat *Bibliotheo. chem. curioſ.* S. 835.

1675 beſchrieb Lemery zwey Methoden, den weiſsen Queckſilberniederſchlag zu bereiten; nach der einen wurde eine Auflöſung von 16 Unzen Queckſilber in Salpeterſäure mit 10 Unzen Kochſalz gefällt und der Miſchung noch 4 Drachmen Salmiakgeiſt zugeſetzt. Der hierdurch erhaltene Niederſchlag beſtand auſser einem geringen Antheile von gelbem Queckſilberoxyde, blos aus ſalzſaurem Queckſilberoxydule. Nach der zweyten Methode, die jetzt faſt allgemein und ſchon von Neumann in dem dritten Jahrzehend des 18ten Jahrhunderts als die beſſere anerkannt wurde, wurden gleiche Theile Salmiak und ätzender Queckſilberſublimat in Waſſer gelöſt und die Auflöſung durch Potaſchenkaliauflöſung gefällt.

M. ſ. hierüber Nic. Lemery *Curſus chemic.* oder vollkommner Chymiſt. Dresden 1754. 8. S. 294—304.

1700 verbeſſerte Kunkel Lull's Vorſchrift zur Bereitung dieſes Präparats, deſſen verbeſſertes Verfahren auch ſpäterhin (1770) Wiegleb empfahl.

M. ſ. Kunkel's *laboratorium chimic.* Hamburg 1758. III. Cap. 4. 219., und Wiegleb's kleine chemiſche Abhandlungen S. 125 — 128.

Da man nach dieſer Lull - Kunkel - Wiegleb'ſchen Vorſchrift noch immer einen gelben Niederſchlag erhielt, da doch eine vollkommene Weiſse zum Weſentlichen des weiſsen Präcipitats gehört, ſo war man auf mannigfaltige Art bemüht, dieſes Präparat zu verbeſſern. Unter den Chemikern, die ſich deshalb bemüheten, war vorzüglich Martius, Weſtrumb, Hermbſtädt, Trommsdorff und Hahnemann.

M. ſ. hierüber Martius in v. Crell's Annalen 1786. II. 156. Weſtrumb in v. Crell's chemiſchen Annal. 1792. I. 151. Hermbſtädt in ſeiner Experimentalchemie III. 1791. 275. §. 1004. Trommsdorff in deſſen Journal der Pharmacie, VI. 1. St. S. 125 u. f. und Hahnemann in ſeinem Apothekerlexicon, II. ate Abtheil. 15.

Nachdem man auch durch die Bemühungen vorſtehender und anderer Chemiker nicht dahin gekommen war, ein zweckmäſsigeres, zur Gewinnung eines gehörig weiſsen Präcipitats ſtets hinreichendes und ſicheres Verfahren auszumitteln, und da man einſehen lernte, daſs man beynahe ſo oft ein anderes Präparat erhielt, als das nach der zweyten Lemery'ſchen Vorſchrift war, ſo oft man eine andere Vorſchrift befolgte, ſo kehrte man wieder zu dieſer zurück, und die Verfaſſer der *Pharmacopoea boruſſica* führten es ſelbſt 1799 mit der lobenswürdigen Veränderung auf, daſs ſie anſtatt des Kali kohlenſtoffſäuerliches Natron zur Niederſchlagung vorſchrieben.

M. ſ. hierüber die *Pharmacopoea boruſſica* 1799. 106.

1807 ſtellte auch Bucholz über dieſen Gegenſtand beleuchtende Verſuche an, aus welchen ſowohl

erhellt, dafs die Lemery'sche, von den Herausgebern der *Pharmacopoea boruſſica* verbeſſerte Vorſchrift die zweckmäſsigſte ſey und immer ein gleichförmiges und gut beſchaffenes ammoniumhaltiges ſalzſaures Queckſilberoxyd liefere, als auch aus ihnen ſich die richtige Prüfungsart und Eigenſchaften des ächten Präparats ergeben.

M. ſ. hierüber Bucholz Almanach für Scheidekünſtler und Apotheker 1807. S. 53 und 65.

Fourcroy verdanken wir übrigens ſeit dem 8ten Jahrzehend des 18ten Jahrhunderts die genauere Kenntniſs von der Miſchung dieſes Präparats, und von dem, was bey ſeiner Entſtehung vorgeht.

M. ſ. hierüber Fourcroy *Mémoire ſur les phénomènes, que préſente l'ammoniaque avec le nitrate et muriate d. Mercure* etc. in d. *Annales de chimie*, Tom. XIV. S. 54 u. f.

§. 359.

Beſte Bereitungsart des ammoniumhaltigen ſalzſauren Queckſilberoxyds.

Um das ammoniumhaltige Queckſilberoxyd (*Hydrargyrum ammoniato-muriaticum*) zu bereiten, verfährt man am beſten wie folgt: Aetzendes ſalzſaures Queckſilberoxyd (Chlorinqueckſilber) und ſalzſaures Ammonium, von jedem gleich viel, löſe man in 8 Mahl ſo viel als ſie beide betragen, ſiedendem deſtillirten Waſſer in einem Glaskolben oder Zuckerglaſe auf, filtrire hierauf die Auflöſung und ſetze ihr allmählig unter öfterem Umſchütteln eine filtrirte Auflöſung von einem Theile reinem kohlenſtoffſauren Natron in 3 Theilen deſtillirtem Waſſer ſo lange hinzu, als noch ein weiſser Niederſchlag entſteht. Hierauf ſtelle man alles ruhig zum Abſetzen des Niederſchlags bey Seite, gieſse das überſtehende Flüſſige davon ab und waſche den Rückſtand zu Entfernung alles Salzigen noch 1 bis

2 Mahl mit 12 bis 16 Mahl so viel als er beträgt, kalten destillirten Wasser aus, sammle ihn nach Abgiessung der letzten Abwaschflüssigkeiten durch Hülfe von etwas destillirtem Wasser auf ein sauberes weisses Filter, trockne den Rückstand, mit Fliesspapier umhüllt, im Schatten und hebe ihn alsdann in einem mit dunkel gefärbtem Papier umhüllten sauberen Glase gegen das Licht und schwefelige Ausdünstungen wohl verwahrt unter seiner Benennung auf. Die von dem Niederschlage abgegossenen, etwas salzsaures Queckfilber enthaltenden Flüssigkeiten müssen sorgfältig an einem Ort ausgegossen werden, wo weder Menschen noch Vieh Schaden dadurch nehmen können. Zwey Pfund ätzendes salzsaures Queckfilberoxyd und zwey Pfund salzsauren Ammonium liefern $2\frac{1}{4}$ Pfund unsers Niederschlags.

§. 360.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ammoniumhaltigen salzsauren Queckfilberoxyds.

Wenn ätzendes salzsaures Queckfilberoxyd und salzsaures Ammonium mit Wasser aufgelöst werden, so treten beide Salze zu einer Tripelverbindung zusammen, die sich auch durchs Kryftallisiren ausscheiden läßt und sonst Alembrothsalz (*Sal alembroth*), jetzt auch wohl auflösliches ammoniumhaltiges salzsaures Queckfilberoxyd (*Hydrargyrum ammoniato-muriaticum solubile*) genannt wird. Wird dieser Auflösung allmählig kohlenstoffsäuerliches Natron hinzugefügt, so entzieht dieses der Tripelverbindung einen Antheil Salzsäure, dieselbe fällt nun unauflöslich dadurch geworden zu Boden und die Salzsäure bildet mit dem Natron salzsaures Natron, und die Kohlenstoffsäure, welche mit dem Natron verbunden war, entweicht zum Theil gasförmig, zum Theil bleibt sie in der Flüssigkeit aufgelöst. Die durch den Verlust von etwas Salzsäure unauflöslich gewordene dreyfache Verbindung wird auch,

ihrer jetzigen Eigenſchaft wegen, unauflösliches ammoniumhaltiges ſalzſaures Queckſilberoxyd (*Hydrargyrum ammoniato-muriaticum infolubile*) genannt. Wenn der Miſchung nach der Fällung der dreyfachen Verbindung noch etwas eines Alkali, welches einen Antheil ätzendes Alkali enthält, z. B. friſche Potaſchenauflöſung hinzugefügt wird, ſo entzieht dieſes dem Niederſchlage noch einen Antheil Salzſäure und davon wird der Niederſchlag mehr oder weniger gelblich, um ſo mehr, je mehr davon hinzukommt; dieſer Erfolg findet aber nicht Statt, wenn kohlenſtoffſaures Natron der Miſchung im Ueberſchuſs zugeſetzt wird. Die Urſach des Abwaſchens des Niederſchlags bedarf keiner Anführung. Im Schatten muſs unſer Präparat deshalb getrocknet und aufbewahrt werden, damit es nicht durchs Sonnenlicht desoxydirt und daher ſchwarz oder grau werde.

§. 361.

Beſchreibung der Eigenſchaften des ammoniumhaltigen ſalzſauren Queckſilberoxyds.

Das ammoniumhaltige ſalzſaure Queckſilberoxyd zeichnet ſich durch folgende Eigenſchaften aus: Es beſitzt eine pulverförmige oder ſchwach zuſammenhängende Beſchaffenheit, eine ſehr weiſse Farbe, iſt mäſsig ſchwer, nur wenig metalliſch ſchmeckend, geruchlos, in Waſſer faſt und in Alkohol ganz unauflöslich. In mäſsig ſtarker Salpeterſäure und Salzſäure iſt es auflöslich. Mit Aetzkali, Baryt oder Kalk und etwas Waſſer zerrieben, wird es zerlegt, gelbes Oxyd ausgeſchieden und Ammonium frey. Mit flüſſigem Aetzammonium geſchüttelt, behält es unverändert ſeine weiſse Farbe. In der Glühhitze in einem Gläschen erhitzt, ſublimirt es unter Entwickelung von Ammonium zu mildem ſalzſauren Queckſilberoxydul. Seine Beſtandtheile ſind Ammonium, Salzſäure und Queckſilberoxyd.

§. 362.

Prüfung des ammoniumhaltigen salzsauren Queckſilberoxyds auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Mögliche Verunreinigungen des ammoniumhaltigen Queckſilberoxyds ſind folgende: 1) die durch ſalzſaures Queckſilberoxydul, wenn entweder das Präparat durch Zerlegung einer ſalpeterſauren Queckſilberauflöſung mit Kochſalz geradezu oder nach der Kunkel-Wieglebſchen Art bereitet worden iſt; 2) die durch gelbes Queckſilberoxyd.

Die erſte Verunreinigung entdeckt ſich leicht folgender Maaſsen. Wird etwas davon mit flüſſigem Aetzammonium geſchüttelt und entſteht dadurch ein ſchwarzes Gemiſch, ſo hat man es blos mit Scheele's mildem ſalzſauren Queckſilberoxydule zu thun; entſteht aber dadurch nur ein graues Gemiſch, ſo iſt es ein Beweis, daſs man es mit einem nach der Wieglebb-Kunkel'ſchen Methode bereiteten Queckſilberniederſchlage zu thun hat, der neben dem wahren dreyfachen Queckſilberpräparate noch mildes ſalzſaures Queckſilber in ſeiner Miſchung hat. Die Verunreinigung durch gelbes Oxyd giebt ſchon der Augenſchein zu erkennen; denn ein gut bereiteter Queckſilberniederſchlag iſt ſchön weiſs.

Man giebt noch folgende mit unſerm Präparate vorgenommen werden ſollende Verfälſchungen an: die mit Kreide, mit Bleyweiſs, mit Wismuth und Kraftmehl. Dieſes ſind aber Verfälſchungen, die ſehr in die Augen fallen und leicht zu entdecken ſind; und wenn man etwas eines ſolchen Präparats glühend erhitzt, ſo bleibt in allen Fällen der beygemiſchte Stoff mehr oder weniger verwandelt zurück; da das reine Präparat beym Erhitzen keinen Rückſtand hinterläſst.

k) Vom salzsauren Eisenoxyde.

(Rothes salzsaures Eisen. *Ferrum muriaticum oxydatum. Ferrum muriaticum rubrum. Sal martis muriaticum.*)

§. 363.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Ohngeachtet sich über die eigentliche Zeit der Entdeckung und den Entdecker nichts Bestimmtes sagen läßt, so ist doch so viel gewiss, dass es manchem der ältern Chemiker nicht unbekannt gewesen seyn mag; wenigstens kannte der Entdecker der Bestuscheff'schen Nerventinktur im Anfange des 17ten Jahrhunderts schon eine Methode, durch viele Umschweife ein salzsaures Eisenoxyd durch die Sublimation darzustellen; auch bediente man sich dazu des Rückstandes von den eisenhaltigen Salmiakblumen. Lange war das Verfahren, es zu gewinnen, theils zu umständlich und mühsam, da man es durch den Weg der Sublimation nur sehr unvollkommen gewann, bis Klaproth bey Gelegenheit der Verbesserung der Bestuscheff'schen Nerventinktur 1784 das Verfahren, das salzsaure Eisen durch die Sublimation zu gewinnen, sehr verbesserte, genau angab, und auch in der Folge (1786) es noch zu verbessern bemüht war.

M. s. h. Selle Beyträge zur Natur- und Arzneywissenschaft, 1. Th. 1782. S. 140. Göttling's Almanach 1784. S. 165 u. f. und Chemische Annalen 1786. Bd. I. S. 555.

1799 machten die Herausgeber der *Pharmacopoea borussica* ein Verfahren bekannt, salzsaures Eisenoxyd durch Oxydirung einer salzsauren Eisenauflösung mit dem vierten Theile Salpetersäure und Verdunsten bis zur Trockne zu gewinnen.

M. s. h. die *Pharmacopoea borussica* 1799. S. 141. Artikel: *Spiritus sulphurico-aethereus martiatus.*

Trommsdorff schrieb 1803 bey Gelegenheit einer Abhandlung über die Bestuschef'sche Nerventinktur folgendes Verfahren vor, auf nassem Wege ein salzsaures Eisenoxyd zu gewinnen: erst sollte ein Theil Eisen durch 4 Theile mässig starker Salpetersäure vollkommen oxydirt, hierauf das entstandene Oxyd in 4 Theilen starker Salzsäure aufgelöst und bis zur Syrupsconsistenz verdunstet werden.

M. s. h. Trommsdorff's Journal d. Pharmacie, 10. Bd. 2. St. 1803. S. 61 u. 65.

1803 verbesserte Dörfurth das Verfahren, durch Sublimation das salzsaure Eisenoxyd zu gewinnen, sehr, und beschrieb sein ganzes Verfahren auf das vortheilhafteste und deutlichste, bey dessen Anwendung er eine Ausbeute erhielt, die sehr viele Chemiker nicht haben erhalten wollen. Jedoch geht aus der Beschreibung dieses Gegenstandes hervor, dass dieses Verfahren dennoch sehr mühsam und langweilig sey, und nie so vortheilhaft werden könne, als wie das späterhin verbesserte Verfahren der Bereitung dieses Präparats auf nassem Wege.

M. s. h. dessen neues deutsches Apothekerbuch, 1 Abth. 1805. S. 789 u. f.

1803 und 1804 machte Grindel seine Erfahrungen über die Gewinnung des salzsauren Eisenoxyds sowohl auf nassem als trocknem Wege bekannt, aus denen sich ebenfalls ergiebt, 1) wie wenig Ausbeute das Sublimationsverfahren liefere, und dass dabey das salzsaure Eisenoxyd mehrere Zerlegungen und Theilungen seiner Bestandtheile erleide, und daher vielerley Produkte liefere; 2) dass das Verfahren, welches die *Pharmacopoea borussica* zur Gewinnung des salzsauren Eisenoxyds vorschreibt, vortheilhafter sey.

M. s. h. dessen russisches Jahrbuch der Pharmacie f. 1805. S. 110 — 125. und 1804. S. 68 u. f.

1807 machte auch Gehlen Klaproth's Bereitung der eſſigſauren Eiſentinktur, die ſich auf die Darſtellung eines flüſſigen höchſt oxydirten ſalzſauren Eiſens gründete, wobey die Vorſchrift der *Pharmacopoea boruſſica* zum Grunde lag, bekannt. Roloff benutzte dieſe Angabe zu einer Vorſchrift, trocknes ſalzſaures Eiſenoxyd durch den Weg der Verdunſtung zu erlangen, und beſchrieb dieſes Verfahren ſehr genau, das auch Bucholz noch beſtimmter zu machen ſuchte; welche Verfahrungsart die mühſelige, zeitraubende und verhältnifsmäſsig geringe Ausbeute bringende Bereitungsart des ſalzſauren Eiſenoxyds durch den Weg der Sublimation, nach dem Zeugniſſe der einſichtsvollſten Chemiker, ganz entbehrlich gemacht hat, und deshalb unten aufgeführt worden iſt.

M. ſ. h. d. Berliniſche Jahrbuch f. die Pharmacie u. ſ. w. für 1803. S. 253 u. f., und für 1804. S. 252 u. f., und für 1806. S. 175.

§. 364.

Beſte Bereitungsart des ſalzſauren Eiſenoxyds.

Zur Gewinnung des ſalzſauren Eiſenoxyds (*Ferrum muriaticum oxydatum*) verfährt man am beſten folgender Maaſsen: Man gebe 1 Unze reine kupferfreye Eiſenfeile in ein Mixturglas, welches von den darin zu behandelnden Materien nur bis zum ſechsten, höchſtens vierten Theil angefüllt wird, übergieſse ſie mit 6 Unzen Salzſäure von der oben angegebenen Beſchaffenheit (Eigenſchwere 1,140 bis 1,175), befördere die Auflöſung durch etwas Erwärmung, und ſollte ſich dabey nicht alles Eiſen auflöſen laſſen, welches man erkennt, wenn ſich keine Gasblaſen mehr entwickeln, und noch Eiſen unaufgelöſt iſt, ſo gebe man nach Maaſsgabe des Rückſtandes noch $\frac{1}{2}$ Unze bis 1 Unze Salzſäure hinzu, und verfahre wie vorhin. Iſt die Auflöſung geſchehen, ſo ſetze man derſelben noch 2 Unzen Salzſäure hinzu, bringe das Ganze zum Sieden, füge hierauf tropfenweiſe

reine Salpeterſäure von 1,200 Eigenſchwere hinzu, ſo lange noch ein bemerkbares Aufwallen beym Hinzufügen neuer Säure erfolgt, und bis die Flüſſigkeit vollkommen geſättigt, braunroth ausſieht, wozu höchſtens anderthalb Unzen der angegebenen Salpeterſäure erforderlich ſeyn werden. Die erhaltene Auflöſung wird nun in einer Porcellanſchale anfangs bey etwas lebhafter Wärme verdunſtet, bis ſie ungefähr zur Hälfte oder bis zu dem Punkte verdunſtet worden iſt, wobey ſie beynahe Syrupsconſtenz hat. Jetzt ſetze man die Verdunſtung unter Umrühren mit einem Porcellanſpatel bey ſehr gemäſsigtem Feuer fort, wobey die Flüſſigkeit nicht ſieden, ſondern nur mäſsig dampfen darf, nehme von Zeit zu Zeit einen Tropfen heraus, und laſſe ihn auf einen möglichſt kalten, dicken trocknen Körper, z. B. auf einen umgekehrten Serpentin- oder Porcellanmörſer fallen, und berühre jedesmahl den Tropfen nach ein Paar Augenblicken mit einem kalten Körper; gerinnt ſolcher zu einer gleichförmigen feſten Maſſe, ſo entferne man ſchnell das Gefäſs mit der übrigen Maſſe vom Feuer, rühre ſie entfernt von demſelben bis zum Erhärten, worauf man ſie ſchnell noch warm in ein erwärmtes, trocknes, mit einem wohl paſſenden Glasſtöpſel verſehenes Glas füllt, und unter dem angegebenen Namen aufhebt. Das Produkt der Arbeit wird gegen 3 Unzen und 2 Drachmen betragen.

§. 365.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ſalzſauren Eiſenoxyds.

Wenn eine Auflöſung von ſalzſaurem Eiſenoxydule, deren Entſtehungsart §. 18. erklärt worden iſt, in der Siedhitze mit Salpeterſäure in Berührung geſetzt wird, ſo erfolgt die vollkommene Oxydation des Eiſenoxyduls folgender Maaſsen: Die Salzſäure zerlegt die Salpeterſäure bey jener Temperatur, indem ſie ihr einen An-

theil Sauerſtoff entzieht, und Chlorin (oxydirte Salzſäure) bildet, das ſich in gleichem Momente mit dem Eiſenoxyd verbindet, welche Verbindung im feuchten Zuſtande durch Waſſerzerlegung in vollkommnes ſalzſaures Eiſenoxyd verwandelt wird, während deſſen die desoxydirte Salpeterſäure als Salpetergas entweicht, und das ſich dabey zeigende Aufwallen hervorbringt. Wegen dieſes Aufwallens muſs die Zumiſchung der Salpeterſäure allmählig, und die Arbeit in ſehr geräumigen Gefäſsen vorgenommen werden; weil ſonſt leicht die Miſchung aus dem Gefäſse laufen, und dadurch verloren gehn könnte. Der Zuſatz eines Antheils Salzſäure zu der ſchon bewirkten Eiſenauflöſung muſs deshalb Statt finden, damit ſowohl die Zerlegung der Salpeterſäure kräftiger geſchehe, als auch das entſtandene Eiſenoxyd hinreichende Salzſäure finde, um aufgelöſt zu bleiben, welches der Fall ohne dies nicht ſeyn würde, weil das Eiſenoxyd mehr Säure zur Auflöſung bedarf als das Eiſenoxydul. Das Verdunſten der Flüſſigkeit muſs gegen das Ende der Arbeit deshalb ſo behutſam geſchehen, weil bey einem ſtärkern Erhitzen ſchon 1 Theil des ſalzſauren Eiſenoxyds zerlegt würde, wenn ſelbſt die Maſſe noch vollkommen flüſſig erſcheint. Da dieſes Salz ſo leichtflüſſig iſt, und da man den gröſsten Theil des Salzes durch Verjagung eines zur Miſchung gehörigen Antheils Salzſäure zerſtören und im Waſſer unauflöslich machen würde, wenn man die Verdunſtung der Maſſe auf dem Feuer bis zur Trockne bringen wollte, ſo muſs man den Zeitpunkt der Vollendung der Arbeit durch das ſchnelle Erkalten von etwas der Flüſſigkeit beſtimmen. Das Berühren der zum Erkalten herausgenommenen Salzmaſſe mit einem kalten Körper iſt deshalb nöthig, damit ſie dadurch zum ſchnellen Erſtarren gebracht werde, welches der Fall ohne dies weit langſamer iſt, und bey feuchter Luft oft gar nicht erfolgt, weil es vor dem Erſtarren ſchon wieder Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, und zerflieſslich wird. Auch würde

während der Zeit des selbst erfolgenden Erkaltens die Verdunstung der übrigen Salzmasse schon so weit vorgerückt seyn, dass ein Theil derselben zerstört worden wäre. Ueberschüssige Salpetersäure darf deshalb der Mischung nicht zugesetzt werden, weil diese zu ihrer Verflüchtigung ein Feuer braucht, wobey ein Theil des salzsauren Eisenoxyds ohnfehlbar zerstört werden würde. Das Gelungenseyn der Arbeit überhaupt ersieht man daran, wenn die trockne Salzmasse sich bis auf ein Geringes vollkommen wieder auflöst. Das Verdunsten des salzsauren Eisenoxyds muss deshalb in einem porcellanenen, und nicht in einem eisernen Abrauchegeschirr vorgenommen werden, weil im letztern Falle durch Vertheilung des Sauerstoffs das Eisenoxyd zum Eisenoxydul zurückgeführt werden würde.

§. 366.

Beschreibung der Eigenschaften des salzsauren Eisenoxyds.

Das salzsaure Eisenoxyd hat eine dunkelrothbraune Farbe, ist schwer krystallisirbar; krystallisirt jedoch in nadelförmigen Krystallen, wenn eine concentrirte Auflösung starker Kälte ausgesetzt wird. Es schmeckt sehr herbe und zusammenziehend, und zerfliesst sehr leicht an der Luft. Wird diese Auflösung mit vielem Wasser verdünnt, so findet eine Zerlegung des salzsauren Eisenoxyds durch Theilung Statt, und es fällt salzsaures Eisen mit Ueberschuss an Oxyd zu Boden, und anderes mit Ueberschuss an Säure bleibt aufgelöst. Wird eine Auflösung davon der Siedhitze ausgesetzt, so entweicht ein Theil Säure, und es fällt salzsaures Eisenoxyd mit Ueberschuss an Oxyd zu Boden. Es ist auch leicht in Alkohol und Schwefeläther auflöslich. In verschlossenen Gefäßen erhitzt, erleidet es eine theilweise Zerlegung: ein Theil Salzsäure mehr oder weniger mit Eisenoxyd geschwängert, entweicht, ein Theil Oxyd in verschiedenen Verhältnissen mit Salzsäure verbunden, sublimirt

zu verſchieden beſchaffenen Sublimaten (chlorinige und Chlorineiſen), und ein Theil Salzſäure bleibt mit dem gröſsten Theile Eiſenoxyd am Boden liegen.

Durch das Zerflieſsen entſteht das ſogenannte rothe Eiſenöl (*Ol. martis*) und durchs Erhitzen der Eiſenſublimat (ſublimirtes ſalzſaures Eiſenoxyd, Chlorineiſen).

§. 367.

Prüfung des ſalzſauren Eiſenoxyds auf mögliche Verfälſchungen oder Verunreinigungen.

Die Verunreinigungen oder Verfälſchungen, denen das ſalzſaure Eiſenoxyd ausgeſetzt ſeyn könnte, ſind folgende: 1) die durch unauflösliches ſalzſaures Eiſenoxyd, wenn das Präparat durch zu weit fortgeſetztes Verdunſten erhalten wurde; 2) die, wenn anſtatt eines ſalzſauren Eiſenoxyds nur ein ſalzſaures Eiſenoxydul vorräthig gehalten wird; 3) die durch Kupfer, wenn zur Bereitung unſers Präparats ein kupferhaltiges Eiſen angewendet worden iſt. Die erſte Verunreinigung zeigt ſich, wenn beym Auflöſen in Waſſer ein ſtarker Rückſtand bleibt. Die zweyte Verunreinigung oder Verfälſchung entdeckt die gelbbraune Farbe, und die dritte ein blanker Eiſenſtab, der, in eine Auflöſung davon geſteckt, wenn Kupfer zugegen iſt, damit überzogen wird.

1) Vom ſalzſauren Spieſsglanzoxydule.

(Chlorinſpieſsglanz.)

(Salzſaure Spieſsglanzflüſſigkeit. Spieſsglanzbutter. Spieſsglanzöl. *Stibium muriaticum oxydulatum. Liquor Stibii muriatici. Butyrum antimonii. Oleum antimonii.*)

§. 368.

Vorzüglichſte Data aus der Geſchichte und Literatur.

Der Erfinder des ſalzſauren Spieſsglanzoxyduls ſcheint Baſilius Valentinus im 15ten Jahrhundert geweſen zu ſeyn. Er gewann es ſowohl durch trockne Deſtillation gleicher Theile ätzenden ſalzſauren Queckſilberoxyds und Schwefelſpieſsglanzes, wobey durch Austauſchung der Beſtandtheile auſser unſerm Präparate ein Zinnober (Spieſsglanzzinnober) entſtand; als auch durch Deſtillation des Schwefelſpieſsglanzes mit Kochſalz, Töpferthon oder durch Auflöſung des Spieſsglanzglaſes in Salzſäure, und nannte es Spieſsglanzöl.

M. ſ. d. Schrift: Triumphwagen des Antimoniums S. 155.; ſ. ebendaſelbſt S. 153., und deſſen letztes Teſtament, Theil IV. S. 280.

1651 erkannte Glauber ſowohl die Natur des aus ätzendem ſalzſauren Queckſilberoxyde und Schwefelſpieſsglanz gewonnenen ſalzſauren Spieſsglanzoxyduls, als er es durch Auflöſung der Spieſsglanzblumen in Salzſäure und durch Deſtillation von Spieſsglanzglas, Kochſalz und Vitriol zu bereiten wuſste.

M. ſ. hierüber d. Schrift: *Furn. philoſophic.* Theil I. S. 56 u. 57.; ſ. ebendaſ. S. 57 u. 58., u. a. a. O. Th. II. Cap. LXII. S. 124. 125.

Auch Becher folgte 1682 der Methode Glauber's, ein ſalzſaures Spieſsglanzoxydul ohne Anwen-

dung von Sublimat zu bereiten, und schrieb dazu vor, 1 Theil Spiesglanzglas, 2 Theile Kochsalz und 4 Theile roth calcinirten Vitriol oder Alaun mit einander zu destilliren.

M. s. hierüber d. chemischen Rosengarten u. s. f. Frankfurt 1628. 2.

Der Vorschrift des Basilius Valentinus, das salzsaure Spiesglanzoxyd mit Sublimat und Schwefelspiesglanz zu bereiten, folgten sehr viele ältere und neuere Chemiker und Pharmacopöen: doch veränderten sie das Mischungsverhältniss in sehr mannigfaltigen Verhältnissen. Man kann sich hiervon sehr leicht durchs Nachschlagen in letztern überzeugen. Jedoch da man immer mehr fühlte, wie gefährlich, und zum Theil schwierig diese Bereitungsart war, bey welcher man das Präparat ganz dickflüssig erhielt, so dass es nicht selten die Gefässe verstopfte, so war man bemüht, bessere Methoden, dieses Präparat darzustellen, auszumitteln, übersah jedoch dabey die ältere bessere ganz. So schrieb unter andern Baumé 1773 vor, solches durch Destillation eines Gemisches aus 1 Theil Schwefelspiesglanz, 2 Theilen Kochsalz und 3 bis 4 Theilen weiss oder roth calcinirtem Vitriol zu bereiten.

M. s. hierüber d. *Chimie experimentale et raisonnée.* à Paris, 8. Th. II. S. 494.

Stahl lehrte in dem dritten Jahrzehend des 18ten Jahrhunderts, dieses Präparat durch Destillation von 1 Theil Schwefelspiesglanz, 2 bis 3 Theilen Kochsalz und 1 bis 2 Theilen Vitriol darzustellen.

M. s. hierüber d. Schr. von den Salzen §. 25.

Gmelin schrieb dazu 1781 vor, 1 Unze Schwefelspiesglanz, 2 Unzen Kochsalz und 9½ Drachmen mit 1½ Unze Wasser verdünntes Vitriolöl mit einander zu destilliren.

M. ſ. hierüber Gmelin's Einleitung in die Pharmacie, S. 101.; f. d. Sammlungen vermiſchter Abhandlungen jetzt lebender Scheidekünſtler, Hamburg 1781. S. 109.

Döhne, der über die Methode unter Anwendung mit Schwefelſpieſsglanz 1780 viele Verſuche angeſtellt hatte, fand ſie ſehr vortheilhaft, und gab mehrere Verfahrungsarten davon an.

M. ſ. hierüber v. Crell's chemiſches Journal, III. 1780. 117—132.

Mehrere Andere beſchäftigten ſich noch, dieſes Verfahren mit Anwendung des Schwefelſpieſsglanzes zu verbeſſern und völlig praktiſch zu machen, allein vergeblich; denn in der Folge ſah man immer mehr ein, daſs es nie vortheilhaft werden könne, ſo wenig wie die verſchiedenen Verfahrungsarten unter Anwendung des Spieſsglanzmetalls, welches auch von einigen Chemikern vorgeſchlagen worden war; und nun kehrte man allmählig zu einem von Glauber und Becher früher angegebenen Verfahren mit Anwendung des oxydirten Spieſsglanzes zurück.

So ſchrieb Dollfuſs nun 1780 vor, $4\frac{1}{2}$ *Loth* Spieſsglanzaſche, 16 Loth Kochſalz, 12 Loth Vitriolöl mit 8 Loth Waſſer verdünnt zu deſtilliren, um ein geſättigtes ſalzſaures Spieſsglanzoxydul zu gewinnen.

M. ſ. hierüber d. pharmaceutiſche Erfahrungen S. 19.

1789 ſchrieb Göttling anſtatt der Spieſsglanzaſche fein gepülvertes Spieſsglanzglas auf gleiche von Dollfuſs angegebene Weiſe zu behandeln vor.

M. ſ. hierüber d. praktiſche Vortheile und Verbeſſerungen chemiſch-pharmaceut. Operationen, 1. Th. 1789. S. 201.

1799 ſchrieben auch die Herausgeber der *Pharmacopoea boruſſica* ein Verfahren vor, das dem Dollfuſs-Göttling'ſchen ſich näherte; nur ſchrieben ſie dazu

dazu ein anderes Spiefsglanzoxydul anzuwenden vor, nämlich das braune Spiefsglanzoxydulat. Diefe Verfahrungsart fcheint bis jetzt die beffere zu feyn.

M. f. hierüber d. *Pharmacopoea borufſica* S. 117.

§. 369.

Beſte Bereitungsart der flüſſigen ſalzſauren Spieſsglanzoxyduls.

Das flüſſige ſalzſaure Spiefsglanzoxydul (*Liquor ſtibii muriatici oxydati*) wird am beften dargeftellt wie folgt: Man nehme fein gepülvertes, braunes, halbverglaftes Spiefsglanzoxydul, oder in deffen Ermangelung verglaftes Spiefsglanzoxydul oder Spiefsglanzafche 2 Theile, trocknes falzfaures Natron 6 Theile, vermenge beides genau, und gebe es in eine Tubularetorte, oder in deren Ermangelung in eine andere gewöhnliche Retorte, die von den darin zu behandelnden Stoffen nur halb gefüllt wird, giefse hierauf durch den Tubulus, oder falls man eine gewöhnliche Retorte anwenden muſs, vermittelft eines gekrümmten Trichters durch den Hals derfelben, ein erkaltetes Gemifch aus $4\frac{1}{4}$ Theilen concentrirter Schwefelfäure und 2 Theilen Waffer hinzu, kütte eine geräumige Vorlage mit einem Kütt aus Gyps, Mehl und Mehlkleifter wohl an, fo daſs aber ein förmig gekrümmtes dünnes Glasröhrchen zum Auswege für die durch die Wärme ausgedehnt werdende Luft der Gefäfse dazwifchen geküttet wird, deffen längerer Schenkel in ein Glas geleitet werden kann. Nachdem auch der Tubulus wohl verküttet worden, und der Kütt angetrocknet ift, bewirke man die Deftillation bey mäfsigem, zuletzt lebhaft verftärktem Feuer aus dem Sandbade, und fahre damit fo lange fort, als noch Tropfen oder etwas Dickliches, wie es zuletzt der Fall oft ift, übergehet. Nach beendigter Deftillation hebe man das Deftillat in Glasflafchen mit

wohl eingeriebenen Glasstöpseln unter seinem Namen auf. Der Rückstand muss als unbrauchbar weggeworfen werden.

§. 370.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung der flüssigen salzsauren Spiessglanzoxyduls.

Wenn das obige Gemisch bey gehöriger Wärme mit einander in Berührung gesetzt wird, so tritt die Schwefelsäure an das Natron des salzsauren Natrons zum schwefelsauren Natron, und die dadurch entwickelte Salzsäure tritt an das Spiessglanzoxydul, dessen *Sauerstoff* sich mit dem Wasserstoffe der Salzsäure zu Wasser verbindet, und das dadurch frey gewordene Chlorin vereinigt sich nun mit dem desoxydirten Spiessglanze zum Chlorinspiessglanz (Spiessglanzbutter), welches durch die angewendete Hitze destillirt und vom rückständigen schwefelsauren Natron und andern Stoffen getrennt wird; ausserdem enthält der Rückstand noch geringe Antheile von Spiessglanzoxydule mit einem Hinterhalte von Salzsäure. Enthält das angewendete Spiessglanzoxdul Schwefel, wie das der Fall bey allen *drey* angeführten Substanzen ist, so entsteht auch Hydrothionsäure oder Schwefelwasserstoffgas, das beym Erhitzen gasförmig entweicht. Wollte man die Schwefelsäure gar nicht mit Wasser verdünnen, so würde das salzsaure Spiessglanzoxydul ganz dickflüssig übergehn und oft selbst das Gefäss verstopfen, wie dieses der Fall bey den ältern Verfahrungsarten mit Sublimat war.

§. 371.

Beschreibung der Eigenschaften des flüssigen salzsauren Spiessglanzoxyduls (Chlorinspiessglanz.)

Das flüssige salzsaure Spiessglanzoxydul bildet eine wasserhelle dickliche und an der Luft weisse Dämpfe

ausstoſsende Flüſsigkeit, die äuſserſt freſsend und ätzend iſt, beym Vermiſchen mit deſtillirtem Waſſer reichlich einen weiſsen Niederſchlag fallen läſst, den man ſonſt Algarothpulver nannte und der ein ſalzſaures Spieſsglanzoxydul mit Ueberſchuſs an Oxydul iſt. Zink und Eiſen ſondern daraus ſchwarzes Spieſsglanzoxydul aus. Durchs Erhitzen mit Salpeterſäure wird daraus unter Entwicklung ſalpetrigſaurer Dämpfe ein höchſt oxydirtes Spieſsglanzoxyd, das man ſonſt, auf dieſe Art erhalten, mineraliſchen Bezoar (*Bezoar minerale*) nannte. Mit Waſſer zerlegt und hydrothionſaures Waſſer zugemiſcht, entſteht rothbraunes hydrothionſaures Spieſsglanzoxydul. Nach J. Davy beſteht das Chlorinſpieſsglanz (Spieſsglanzbutter) aus 60,42 Spieſsglanzmetall und 39,58 Chlorin.

§. 372.

Prüfung des flüſſigen Spieſsglanzoxyduls (Chlorinſpieſsglanz) auf mögliche Verunreinigungen oder Verfälſchungen.

Das ſalzſaure Spieſsglanzoxydul dürfte wohl keiner andern Verunreinigung ausgeſetzt ſeyn, als der durch einen Ueberſchuſs an Salzſäure und an Waſſer. Erſteres läſst ſich entdecken, wenn beym Tröpfeln von etwas eines ſolchen flüſſigen Spieſsglanzoxyduls zu Waſſer kein bedeutender oder gar kein Niederſchlag entſteht und ein hervorſtechender Geruch von Salzſäure Statt findet; die zweyte entdeckt der Mangel der dampfenden Beſchaffenheit.

m) Vom salzsauren Spiefsglanzoxydule mit Ueberschufs an Oxydul.

(Chloriniges Spiefsglanz.)

(Algarothpulver. Lebensmerkur. *Stibium muriaticum oxydulatum oxydulo excedente. Pulvis Algarothi. Mercurius vitae.*)

§. 373.

Vorzüglichste Data aus der Geschichte und Literatur.

Das salzsaure Spiefsglanzoxydul *mit* Ueberschufs an Oxydul wurde fast gleichzeitig *von* Algarothi und Paracelsus im 16ten Jahrhundert entdeckt und zum medicinischen Gebrauche angewendet. Jener nannte es englisches Pulver (*Pulvis anglicus*), dieser Lebensmerkur (*Mercurius vitae*), und in der Folge wurde es nach seinem Haupterfinder Algarothpulver genannt. Sie gewannen es durch Zerlegung der aus ätzendem salzsauren Queckfilberoxyde und Schwefelspiefsglanze bereiteten, sogenannten Spiefsglanzbutter, mit Wasser.

M. s. h. Lancelotti brennenden Salamander, L. III. C. 29. p. m. 172. Löb. 1697.; s. *Archidoxa*, mit allem Fleifs über alle andere Exemplare corrigirt, ergänzt und mit neuen *annotationibus* erklärt. Straaburg 1574. 8. S. 161.

1778 lehrte Scheele eine vortheilhaftere Bereitung des Algarothpulvers, indem er 1 Pfund durchs Verpuffen eines Theils Schwefelspiefsglanz mit 1½ Pfund Salpeter gewonnene Spiefsglanzleber mit einer Mischung von 15 Unzen Vitriolöl, 3 Pfund Wasser und 15 Unzen Kochsalz zu digeriren, die dadurch erhaltene Auflösung mit Wasser zu zerlegen und den Niederschlag abzuscheiden, vorschrieb.

M. s. h. die Abhandlungen der Königl. Schwed. Akademie der Wissenschaften von 1778, ingleichen die neuesten Entdeckun-

gen in der Chemie von Crell, und Scheele's chymiſche und phyſiſche Werke von Hermbſtädt, 1793. 2. Band. S. 171—175.

Hahnemann änderte dieſes Verfahren Scheele's zu zwey verſchiedenen Mahlen, 1784 und 1795, ab, und empfahl dazu die Spieſsglanzaſche anzuwenden, und nach ſeiner letzten verbeſſerten Vorſchrift 1 Theil von letzterem, 4 Theile Kochſalz, 3 Theile Vitriolöl und 2 Theile Waſſer mit einander zu digeriren und die Auflöſung mit Waſſer zu zerlegen.

M. ſ. h. Hahnemann's Anmerkungen zu Demachy Laborant, II. Leipzig 1784. S. 119.; ferner deſſen Apothekerlexicon, II. 2. Abth. S. 253.

Ein letzterem ähnliches Verfahren beſchrieb Bucholz 1806 unter Anwendung vom Liquorrückſtande, und gleichzeitig zeigte er auch ein Verfahren an, durch gleiche Behandlung des Schwefelſpieſsglanzes mit Kochſalz und Liquorrückſtand ein Algarothpulver zu bereiten.

M. ſ. h. deſſen Almanach für Scheidekünſtler und Apotheker 1806. S. 209 u. f.

Obſchon bereits Lemery im Anfange des 18ten Jahrhunderts den Salzſäuregehalt im Algarothpulver kannte, ſo entdeckte doch erſt Thenard 1800 ſeine wahre Natur und zeigte, daſs es ein ſalzſaures Spieſsglanzoxydul mit Ueberſchuſs an Oxydul ſey. Nach Davy's Anſicht hingegen iſt es eine Verbindung von Chlorin und Spieſsglanz mit Ueberſchuſs des letztern.

M. ſ. h. Lemery *traité de l'antimoine.* à Paris 1707. 12. und überſetzt unter dem Titel: N. Lemery neue curieſe Geheimniſſe des Antimoniums durch Johann Andreae Mahler. Dresden 1709. 8.

§. 374.

Beste Bereitungsart des salzsauren Spiefsglanzoxyduls mit Ueberschufs an Oxydul (chloriniges Spiefsglanz.)

Um das salzsaure Spiefsglanzoxydul mit Ueberschufs an Oxydul (*Stibium muriaticum oxydulatum oxydulo excedente*) zu bereiten, verfährt man am besten folgender Maafsen: 1 Theil feingepülverte Spiefsglanzasche, oder in Ermangelung dieser, wenn man billig gutes Spiefsglanzglas kaufen kann, eben so viel von diesem im feingepülverten Zustande, vermischte man mit 3½ Theile gepülvertem Kochsalze, schütte das Gemenge in einen nur zur Hälfte von den darin zu behandelnden Materien gefüllt werdenden Glaskolben, und übergiefse es mit einer noch warmen Mischung aus 2½ Theilen concentrirter Schwefelsäure von 1,850 Eigenschwere und 2 Theilen Wasser. Das Ganze setze man in einem Sandbade in Digestion, wobey die Mischung bis nahe ans Sieden erhitzt wird, und erhalte es darin 8 bis 12 Stunden. Jetzt setze man allmählig zur nöthigen Verdünnung so viel heifses destillirtes Wasser hinzu, bis der jedes Mahl entstehende Niederschlag durchs Umschütteln nur mit Schwierigkeit wieder aufgelöst wird, lasse hierauf die Mischung etwas abkühlen, das noch rückständige grobe Pulverige absetzen, und filtrire sie durch dichte Leinwand. Ist auf diese Art die Auflösung völlig abgeklärt worden, so füge man derselben in einem geräumigen Glasgefäfse allmählig so viel heifses destillirtes Wasser hinzu, bis in einer kleinen Portion von der Mischung abfiltrirten Flüssigkeit durch Wasser keine Trübung mehr bewirkt wird. Nach so beendigter Niederschlagung sondere man so geschwind es seyn kann, den Niederschlag durch ein sauberes Filter oder linnenes Tuch von der Flüssigkeit ab, wasche solchen, wenn vorher möglichst alle Flüssigkeit abgetröpfelt ist, mit ohngefähr 6 bis 8 Mahl so viel als er beträgt, destillirtem Wasser aus, gebe ihn auf das vorige

Tuch zurück, und nachdem alle Flüſſigkeit möglichſt abgelaufen iſt, ſo vertheile man den Niederſchlag zur möglichſt ſchnellen Einſaugung der Flüſſigkeit auf ſauberen Flieſspapier, wechſele dieſes oft, trockne ihn hierauf im Schatten und hebe ihn unter ſeinem Namen vor Licht und ſchwefeliger Ausdünſtung geſichert auf. Aus der abgegoſſenen Flüſſigkeit läſst ſich noch durch hindurchſtrömende gasförmige Hydrothionſäure ein Antheil Mineralkermes ausſondern.

Sollte ein bedeutender Rückſtand von Spieſsglanzoxydul geblieben ſeyn, ſo kann man ſolchen nach Maaſsgabe ſeiner Menge mit dem vierten oder dritten Theile der angeführten Materialien nochmahls wie vorhin bearbeiten.

Das Reſultat der Arbeit ſind gewöhnlich 7 bis 8 Theile von 16 Theilen des angewendeten unreinen Spieſsglanzoxyduls an ſalzſaurem Spieſsglanzoxydul mit Ueberſchuſs an Oxydul.

Sollte man viel Liquorrückſtand haben, ſo kann man auch dieſen zu obiger Arbeit anwenden, davon die Hälfte mehr als concentrirte Schwefelſäure nehmen, nur 1 Theil Waſſer damit vermiſchen, ſolchen vor der Zumiſchung zu den übrigen Stoffen filtriren, und hierauf wie vorhin verfahren.

Auch noch auf folgende Art läſst ſich bey einem richtigen Verfahren ein ſalzſaures Spieſsglanzoxydul mit Ueberſchuſs an Oxydul, welches beſonders zur Gewinnung eines Spieſsglanzoxyduls zum Brechweinſtein wohl zu gebrauchen iſt, gewinnen: Man vermiſche 2 Theile ſehr fein gepülvertes Schwefelſpieſsglanz mit $4\frac{1}{2}$ Theil gepülvertem Kochſalze, gebe das Gemenge in einen ſehr geräumigen Glaskolben, der von der darin zu behandelnden Miſchung nur zu $\frac{1}{3}$ und höchſtens zur Hälfte angefüllt wird, gieſse hierauf ein filtrirtes Gemiſch aus $5\frac{1}{2}$ Theil Liquorrückſtande und $1\frac{1}{2}$ Theil Waſſer hinzu und digerire alles 12 bis 16 Stunden bey einer Temperatur, die nahe ans Sieden und mitunter zum Sieden ſteigt;

worauf man die Flüſſigkeit zur Reinigung und Abſcheidung des ſalzſauren Spieſsglanzoxyduls wie vorhin behandelt. Das Produkt der Arbeit wird ein Drittheil bis die Hälfte des angewendeten Schwefelſpieſsglanzes betragen.

§. 376.

Aetiologie oder Erklärung des Vorgangs bey der Bereitung des ſalzſauren Spieſsglanzoxyduls mit Ueberſchuſs an Oxydul.

Wenn ſalzſaures Natron, Schwefelſäure, ein Spieſsglanzoxyd, als: Spieſsglanzaſche, Spieſsglanzglas (§. 130.) und Waſſer in dem angeführten Verhältniſſe bey gehöriger Hitze in Berührung geſetzt werden, ſo findet folgender Erfolg Statt: Die Schwefelſäure tritt an das Natron des ſalzſauren Natrons und vereinigt ſich damit zum ſchwefelſauren Natron (Glauberſalz); die dadurch ausgeſchiedene Salzſäure wirkt auf das damit in Berührung geſetzte Spieſsglanzoxydul, damit ſalzſaures Spieſsglanzoxydul mit Ueberſchuſs an Salzſäure bildend. Wird dieſe Auflöſung im gereinigten Zuſtande mit einer hinreichenden Menge Waſſer vermiſcht, ſo erfolgt eine Zerlegung derſelben und es wird ſalzſaures Spieſsglanzoxydul mit Ueberſchuſs an Oxydul ausgeſchieden, und in der Flüſſigkeit bleibt ein Antheil ſalzſaures Spieſsglanzoxydul mit Ueberſchuſs an Säure, zugleich das entſtandene ſchwefelſaure Natron und bisweilen etwas unzerlegtes ſalzſaures Natron aufgelöſt. Wird zu der Miſchung zu viel Waſſer geſetzt, ſo löſt ſich ein gröſserer oder geringerer Antheil des Niederſchlags wieder im Waſſer auf, daher ſowohl das Vermiſchen der Auflöſung mit dem Waſſer behutſam veranſtaltet, als auch das Waſſer zu der Auflöſung allmählig gemiſcht und der Niederſchlag möglichſt ſchnell von dem Flüſſigen entfernt werden muſs.

Da die angewendeten Spieſsglanzoxydule immer noch einen Antheil Schwefelſpieſsglanz enthalten

(§. 130.), so entsteht durch die Einwirkung desselben unter Vermittelung der Salzsäure in der Hitze eine Zerlegung eines Antheils Wassers und Bildung von Hydrothionsäure oder Schwefelwasserstoffgas, die, wenn freye Säure genug gegenwärtig ist und mit der Hitze lange genug angehalten wird, gasförmig entweicht; gegentheils bleibt sie in der Flüssigkeit und giebt Veranlassung zur Bildung eines Antheils Mineralkermes (hydrothionsaures Spiefsglanzoxydul), der beym Verdünnen der Auflösung mit Wasser den weifsen Niederschlag verunreinigt; weshalb die Absonderung des weifsen Niederschlags von der einen Antheil Hydrothionsäure enthaltenden Flüssigkeit ebenfalls schnell bewirkt werden mufs. Die Absonderung eines Antheils hydrothionsauren Spiefsglanzoxyduls aus der vom Niederschlage abgesonderten Flüssigkeit durch Hydrothionsäure, beruht auf der einfachen Anziehung der Hydrothionsäure durch das aufgelöste Spiefsglanzoxydul, wenn sich dieses in einer sehr mit Wasser verdünnten Salzsäure aufgelöst befindet, gegentheils zerlegt die concentrirte Salzsäure besonders in der Wärme das hydrothionsaure Spiefsglanzoxyd, wobey die Hydrothionsäure gasförmig entweicht und salzsaures Spiefsglanzoxydul entsteht. Entfernt vom Lichte und schwefeligen Dämpfen mufs dieses Präparat deshalb getrocknet und aufbewahrt werden, damit es nicht dadurch seine schöne weifse Farbe verliere. Getrocknet mufs es deshalb auf oft erneuertem Fliefspapier werden, damit möglichst alle Flüssigkeit und dadurch anhängende Salzigkeit davon entfernt werde, weil wegen der nicht gänzlichen Unauflöslichkeit desselben im Wasser die völlige Ausfüfsung nicht ohne grofsen Verluft durch wiederholtes Auswafchen mit Wasser bewirkt werden kann. Ein zu ftarkes bis zum Sieden fteigendes anhaltendes Erhitzen des Ganzen ift deshalb zu vermeiden, weil fich dabey von der Auflöfung des falzfauren Spiefsglanzoxyduls leicht ein bedeutender Antheil verflüchtigt, welchem man jedoch einiger Maafsen durch